DIE KINETIK DER BERYLLIUMKOMPLEXBILDUNG MIT MONO- UND DICARBONSÄUREN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

Bernd Grünewald
aus Göttingen

Göttingen 1976

DIE KINETIK DER BERYLLIUMKOMPLEXBILDUNG MIT MONO- UND DICARBONSÄUREN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Bernd Grünewald
aus Göttingen

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. H. Strehlow

Korreferent: Prof. Dr. K. Hauffe

Tag der mündlichen Prüfung: 29. April 1976

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom August 1973 bis Januar 1976 im Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. STREHLOW angefertigt. Ihm und Herrn Privatdozent Dr. W. KNOCHE danke ich für ihre intensive Betreuung und ihre stete Diskussionsbereitschaft.

Ich danke Herrn WIESE und Herrn STREICHER für ihre Hilfe bei der Durchführung der Experimente und Herrn Dr. J. JEN für die Unterstützung bei der Bewältigung der Datenverarbeitungsprobleme.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung	1
II. Die Drucksprung-Methode	5
III. Die stopped-flow - Methode	15
IV. Wahl der Liganden und chemische Behandlung der Lösungen	21
V. Die inner-sphere - Komplexbildung mit einzähnigen Carbonsäuren	29
VI. Die Chelatbildung	39
a) Experimenteller Befund	39
b) Mathematische Behandlung des Modells und Verarbeitung der experimentellen Daten	44
c) Auswertung	50
VII. Diskussion	59
VIII. Zusammenfassung	72
IX. Literatur	74

I. EINLEITUNG

Die vorliegende Arbeit reiht sich in die Bemühungen ein, die Phänomene der Metallkomplexbildung verstehen zu lernen. Als gesichert durch eine Vielzahl von kinetischen Untersuchungen darf der Ausgangspunkt der hier vorgetragenen Überlegungen betrachtet werden: der von M. EIGEN vorgeschlagene Mechanismus für die Bildung von Metallkomplexen, der für die meisten Lösungsmittel gültig ist, hier aber nur für Wasser betrachtet wird. Es ist dies die Vorstellung vom schrittweisen Vorrücken des Liganden durch die eigene Hydrathülle und die des Kations nach voraufgegangener diffusionskontrollierter Annäherung beider Ionen [1]:

$$M^{m+} + L^{n-} \rightleftharpoons \underset{(oo)}{M^{m+}aq\,aqL^{n-}} \rightleftharpoons \underset{(o)}{M^{m+}aq\,L^{n-}} \rightleftharpoons \underset{(i)}{ML^{(m-n)+}} \qquad (I,1)$$

Dabei werden (oo) outer-outer-sphere -, (o) outer-sphere - und (i) inner-sphere - Komplex genannt. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion (I,1) hängt sehr spezifisch vom Metallion, dagegen nur sehr geringfügig von der Art des Liganden ab. Daß diese Aussage für die Kationen präzisiert und für die Liganden eingeschränkt werden muß, ist in den Werken von BASOLO und PEARSON [2] und DIEBLER [3] ausführlich zusammengefaßt worden. Auch die vorliegende Arbeit betrachtet gerade die spezifischen Eigenschaften von einigen Liganden.

Weniger konkret faßbar als der bei vielen Komplexen in allen drei Schritten beobachtbare Mechanismus (I,1) ist das Aussehen des Übergangszustandes insbesondere des letzten Schrittes, der Bildung des inner-sphere - Komplexes. Die bei organischen

nucleophilen Substitutionsreaktionen erfolgreich eingeführte Klassifizierung nach S_N1- und S_N2-Reaktionen, je nachdem, ob im Übergangszustand die Koordinationszahl erniedrigt oder erhöht wird, trifft bei der Metallkomplexbildung nur für wenige Konfigurationen zu: planare Komplexe haben in der Regel S_N2-, oktaedrische haben häufig S_N1-Substitution. Bei den meisten anderen Konfigurationen, so auch bei den tetraedrischen und vielen oktaedrischen, bei denen aufgrund hoher Ladung starke Felder auftreten, erweisen sich solche Grenzfallbetrachtungen als unwahrscheinlich [4], so daß mit Zwischenformen gerechnet werden muß [5].

Kürzlich wurde von KNOCHE, FIRTH und HESS die Bildung von Berylliumsulfat untersucht [6]. Dieser Komplex eignet sich aufgrund des "harten" Berylliumionencharakters und des wegen der zweifachen Ladung beider Reaktionspartner starken Dipols besonders gut zu Modellrechnungen, die im Gegensatz zu Komplexen mit größeren Kationen Orbitalstabilisierungseinflüsse nicht zu berücksichtigen brauchen [4]. Da mit diesen Arbeiten sowie der von POTTEL schon früher veröffentlichten Untersuchung [7] das Verhalten des Berylliums und auch des chemisch ähnlichen Aluminiums als Kation gut verstanden war, sollte in dieser Arbeit der Einfluß andersartiger Liganden, zweizähniger Chelatbildner, bei der Komplexbildung mit Beryllium untersucht werden.

Soweit die Komplexbildungsgeschwindigkeit in spezifischer Weise vom Liganden überhaupt abhängt, wird sie im wesentlichen durch drei Faktoren hervorgerufen:

1. durch die Ladung,
2. bei mehr als einfacher Ionisierung durch die Lage der Ladungen im Molekül und

3. durch die Struktur des Liganden.

Diese Faktoren nehmen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit nur im letzten Schritt des Mechanismus (I,1), der Bildung des inner-sphere - Komplexes. Diese Arbeit befaßt sich deshalb auch nur mit diesem Schritt, wobei es nicht überrascht, daß der Schritt komplizierter ist als in (I,1) angegeben.

Die inner-sphere - Komplexbildung des Berylliums erfolgt im Millisekundenbereich (Abb. 1).

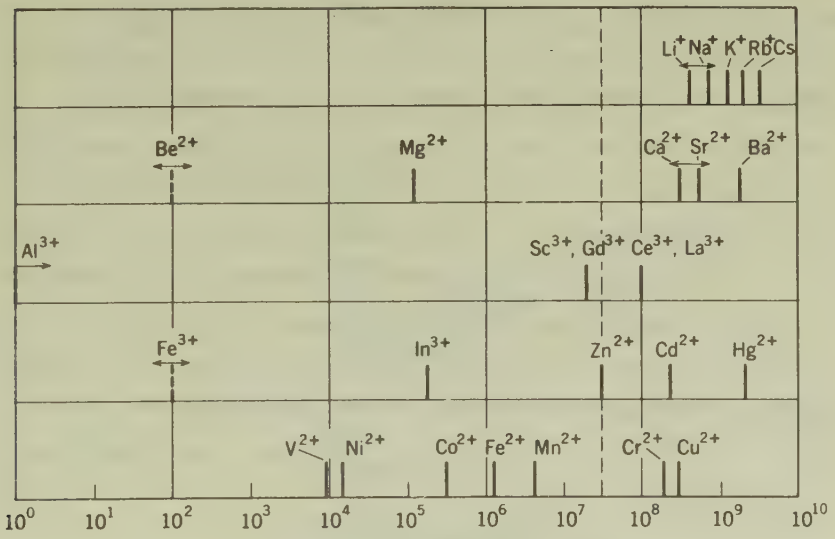


Abb. 1: Charakteristische Substitutionsgeschwindigkeiten [in sec^{-1}], entnommen aus [2]

Zur kinetischen Untersuchung bieten sich deshalb Relaxations- und flow-Methoden an (Abb. 2). Ein Blick auf Abb. 3 zeigt, daß Temperatur- und Drucksprung den gewünschten Zeitbereich überstreichen. Der Drucksprung ist das weniger störanfällige Instrument und wurde gewählt, da die Berylliumkomplexbildung mit einem hinreichend großen Gesamtreaktionsvolumen von 10 - 20 cm^3

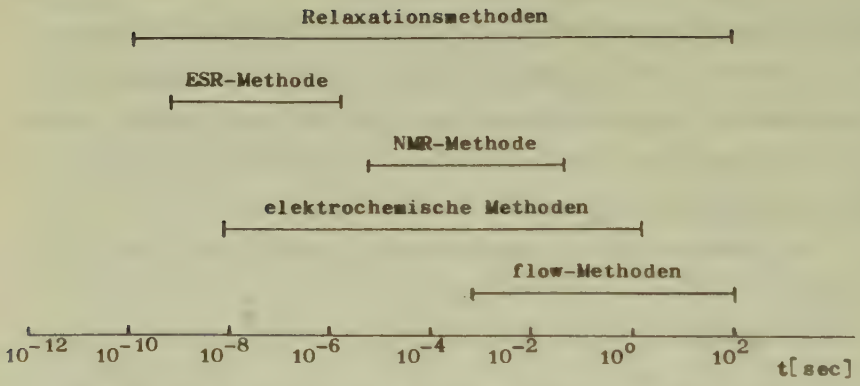


Abb. 2: Die Meßbereiche schneller kinetischer Methoden

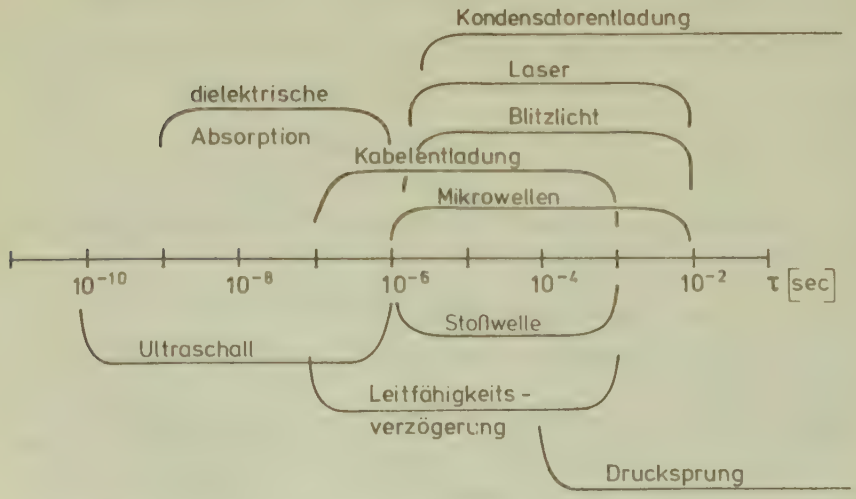


Abb. 3: Die Meßbereiche der Relaxationsmethoden

mol^{-1} verbunden ist [6]. Gleichfalls gewählt wurde als Strömungsmethode die stopped-flow - Methode.

II. DIE DRUCKSPRUNG-METHODE

Die Gleichgewichtskonstante eines chemischen Gleichgewichts ist eine Funktion von äußeren Parametern, deren Größe variiert werden kann: Druck, Temperatur, elektrische Feldstärke. Einer Störung durch Änderung eines solchen Parameters folgt das chemische System entsprechend dem Le CHATELIER'schen Prinzip bis zur Einstellung des neuen Gleichgewichts nach. Es tut dies mit einer für das System charakteristischen Zeitkonstante τ. Die Störung kann sprunghaft oder auch periodisch wirken. Die Theorie dieser chemischen Relaxation und die meisten der Techniken wurden von M. EIGEN und seinen Mitarbeitern entwikkelt; zusammenfassend dargestellt sind sie in einem Handbuchartikel von EIGEN und De MAEYER [8] sowie in der Neuauflage des Handbuchs von einer Vielzahl von Autoren [9].

Zur Untersuchung der Berylliumkomplexe wurde, wie schon in der Einleitung erwähnt, die Drucksprungmethode gewählt. In ihr wird die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante genutzt; nach van't Hoff ist

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} . \qquad (II,1)$$

Dabei ist ΔV das Reaktionsvolumen. Ändert sich der Druck, unter dem ein chemisches System steht, sprunghaft, so tun es gemäß (II,1) auch die Gleichgewichtskonzentrationen der Komponenten im System. Die aktuellen Konzentrationen relaxieren auf den neuen Gleichgewichtszustand mit exponentiellem Zeitgesetz zu.

Für das einfache Beispiel

$$A + BC \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} AB + C$$

ergibt sich das Zeitgesetz durch Integration der Differentialgleichung

$$\frac{dc_A}{dt} = -k c_A c_{BC} + k' c_{AB} c_C ,$$

in die die Konzentrationsvariation $x_i = c_i - \bar{c}_i$ eingeführt wird:

$$-\frac{dx}{dt} = \left[k(\bar{c}_A + \bar{c}_{BC}) + k'(\bar{c}_{AB} + \bar{c}_C)\right] x + (k - k') x^2 . \quad (II,2)$$

Dabei sind $d\bar{c}_A/dt = 0$, $k\bar{c}_A\bar{c}_{BC} = k'\bar{c}_{AB}\bar{c}_C$ und $x = x_A = x_{BC} = -x_{AB} = -x_C$. Bei Vernachlässigung des quadratischen Gliedes in (II,2) ist die Lösung der Differentialgleichung

$$x = x_o e^{-t/\tau} \quad (II,3)$$

mit

$$\frac{1}{\tau} = k(\bar{c}_A + \bar{c}_{BC}) + k'(\bar{c}_{AB} + \bar{c}_C) .$$

Die wesentliche Information, die das Zeitgesetz (II,3) liefert, ist in den Konstanten $1/\tau$ und x_o enthalten. Sie sind Funktionen der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten, der Konzentrationen und des Mechanismus. Da das exponentielle Zeitgesetz (II,3) für alle Relaxationsmethoden zutrifft, sollte hier bemerkt werden, daß x_o von der verwendeten Methode abhängt.

Daß in (II,2) der quadratische Term tatsächlich vernach-

lässigt werden kann, so daß die Lösung exponentiell wird, soll für das Beispiel der Drucksprungmethode mit einer Abschätzung belegt werden. Die Amplitude der Zeitfunktion x_o ist bestimmt durch

$$x_o = x_o^p + x_o^T = \Gamma\left(-\frac{\Delta V}{RT} + \frac{\Delta H}{RT^2}\frac{\alpha T}{\rho c_p}\right)\Delta p \qquad (II,4)$$

wobei $\Gamma = \partial \bar{c}_A / \partial \ln K = \left(\sum 1/\bar{c}_i\right)^{-1}$. Der erste Summand beschreibt die Konzentrationsverschiebung durch den eigentlichen Drucksprung; der zweite berücksichtigt, daß in der kurzen Zeit des Druckabfalls (ca. 100 µsec) kein Wärmeaustausch zwischen chemischer Probe und Umgebung stattfinden kann, der Sprung also adiabatisch verläuft und somit auch einen Temperatursprung zur Folge hat. Bei Reaktionen in wäßriger Lösung kann dieser Teil von (II,4) in der Regel gegen den ersten vernachlässigt werden; nicht so in organischen Lösungsmitteln, was LACHMANN in ihrer Dissertation [10] genauer untersucht hat. Mit (II,4) ist unter der Annahme einer Druckdifferenz von 150 atm, eines Reaktionsvolumens von 10 $cm^3\ mol^{-1}$ und von T = 298°K:

$$x_o \cong 6 \cdot 10^{-2}\ \Gamma\ .$$

Da nun $\Gamma <$ alle $\bar{c}_i$, beträgt die Konzentrationsvariation weniger als 6 % der kleinsten Konzentration der an der Reaktion beteiligten Spezies, so daß $x_o^2 \ll (\bar{c}_{AB} + \bar{c}_C)\, x_o$, bzw. $x_o^2 \ll (\bar{c}_A + \bar{c}_{BC})\, x_o$. Damit ist der quadratische Term in (II,2) vernachlässigbar.

Die Drucksprungtechnik wurde zuerst von LJUNGGREN und LAMM [11] und von STREHLOW und BECKER [12] unabhängig voneinander

ander vorgeschlagen. Die für die vorliegende Arbeit benutzte Apparatur ist eine Weiterentwicklung von KNOCHE und WIESE [13]. Die Detektion erfolgt konduktometrisch und ist im einzelnen in KNOCHE's Handbuchartikel "Pressure-Jump Methods" in Zitat [9] beschrieben.

Das Schema der Detektion ist in Abb. 4 dargestellt. Es be-

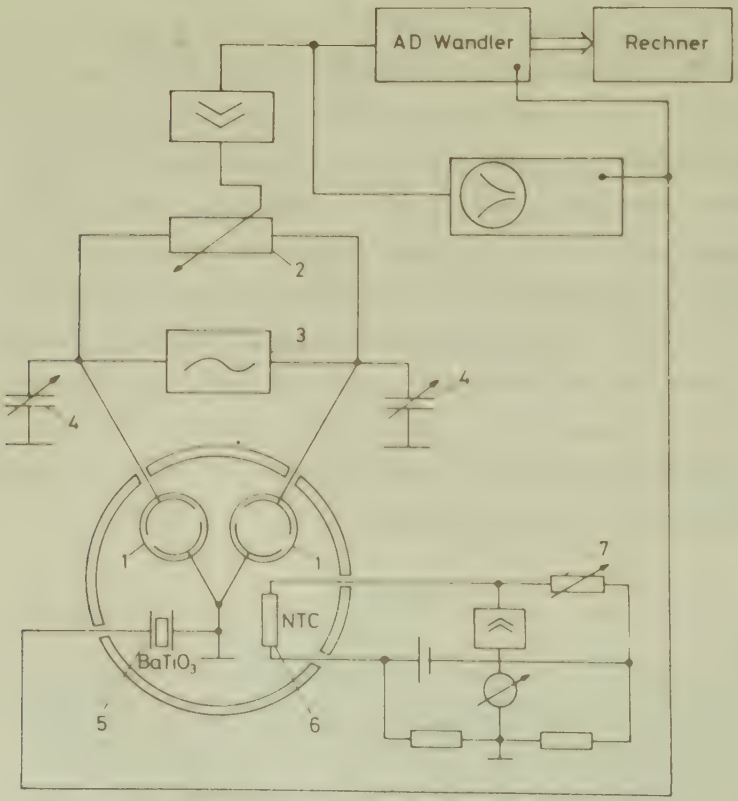


Abb. 4: Schema der Drucksprung-Apparatur

steht im wesentlichen aus vier Teilen: dem Autoklaven (Drucksprungmechanik), der Brückenanordnung zur Leitfähigkeitsdetek-

tion (Wheatstone-Brücke), der Datenerfassungsanlage (Oszillograph, AD-Wandler, Rechner) und der Einrichtung zur Temperaturmessung (Meßbrücke mit NTC-Element). Diese Anordnung stellt eine Kompensationsmeßmethode dar, d.h., der Widerstand der Meßzelle wird mit dem Widerstand einer Zelle, die mit im untersuchten Zeitbereich nicht relaxierendem Elektrolyten gefüllt ist, in einer Wheatstone-Brücke verglichen. Die Kompensation mit einer Elektrolytzelle hat den Vorteil gegenüber der mit einem Festwiderstand, daß Temperatur- und Kapazitätseffekte, die keine gewünschte Auskunft über chemische Prozesse liefern, sich weitgehend aufheben. Leider gewinnen Elektrodenkapazitäten bei hohen Leitfähigkeiten, z.B. bei niedrigem pH, stark an Einfluß. Im Ersatzschaltbild tritt eine Serien-Kapazität auf, die sich nicht mehr problemlos kompensieren läßt und somit die Meßgenauigkeit stark vermindern.

Die Datenerfassung erfolgt nach einem von STREHLOW, JEN und KRIŽAN entwickelten und beschriebenen Verfahren [14,15], bei dem das Brückensignal über den Oszillographenvorverstärker in einen AD-Wandler mit sample-and-hold - Elementen läuft, die das integrierte und digitalisierte Signal speichern. Die digitalisierten Werte werden in einem WANG 600 - Tischrechner verarbeitet.

Für die Interpretation der Vorgänge im untersuchten System haben neben der Relaxationszeit die Amplitudengröße und das Vorzeichen der Amplitude Bedeutung. Das ΔV von Komplexbildungsreaktionen ist in der Regel so, daß bei höherem Druck das Gleichgewicht auf die Seite der freien Ionen verschoben wird. Damit ist eine Leitfähigkeitszunahme verbunden. Die Interpretation wird weit unübersichtlicher, wenn ein Reaktions-

typ vorliegt, bei dem H^+ auf der Seite der Komplexprodukte beteiligt ist.

Das Vorzeichen ist experimentell mit Hilfe der Wheatstone-Brücke (vgl. Abb. 4) bestimmbar: der Widerstand der Meßzelle sei

$$R_z = \bar{R} + R_o e^{-t/\tau} .$$

$\bar{R}$ ist der Widerstand beim Gleichgewichtszustand und Druck von 1 atm, $\bar{R} + R_o$ der beim Druck von 150 atm. Statt der Kompensationszelle sei eine Widerstandsdekade eingebaut mit $R_D = \bar{R}$. Das Brückensignal ist also zu allen Zeiten $t \geq 0$

$$\delta R = R_z - R_D = R_o e^{-t/\tau} .$$

Die Brücke werde nun in dem Sinne verstimmt, daß $R_D = \bar{R} - Q$ ist, mit $Q < |R_o|$, so daß jetzt

$$\delta R = R_z - R_D = R_o e^{-t/\tau} + Q .$$

Wenn $R_o < 0$ ist, muß gelten:

$$\delta R < 0 \quad \text{für} \quad t = 0$$
$$\delta R > 0 \quad \text{für} \quad t \to \infty .$$

Das Signal muß $\delta R = 0$ also durchlaufen. Für $R_o > 0$ tut es das bei der angenommenen Brückenverstimmung nicht. - Die Aussage lautet also, daß bei solcher Verstimmung der Widerstand der Lösung vor dem Sprungexperiment (bei hohem Druck) kleiner ist als nach dem Experiment (bei p = 1 atm), wenn das Signal $\delta R = 0$ durchläuft.

Die Amplitudengröße y eines Effekts kann bis zu einem Ma-

ximalwert im Drucksprungexperiment für nicht zu kurze τ bequem beeinflußt werden, indem das obere Druckniveau unterschiedlich lange Zeiten Θ gehalten wird (siehe Abb. 5). Welchen Bruchteil

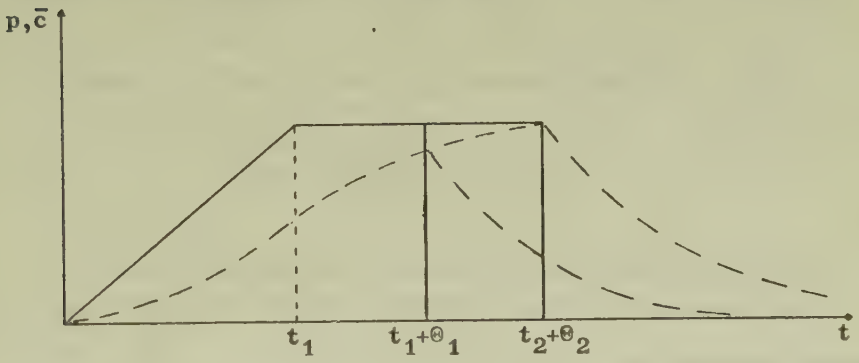


Abb. 5: Druckprofil und Einstellung der Gleichgewichtskonzentrationen

der Gleichgewichtsamplitude $\bar{y}$ der Relaxationseffekt bei gegebener Zeit t_1 des Druckaufpumpens und gegebener Zeit Θ des Druckkonstanthaltens hat, ist gegeben durch

$$\frac{y_{t_1+\Theta}}{\bar{y}} = 1 - \frac{e^{t_1/\tau}}{t_1/\tau - 1} \cdot e^{-(\Theta+t_1)/\tau} \qquad (II,5)$$

Als Beispiel ist für t_1 = 300 msec in Abb. 6 der Wert von $y_{t_1+\Theta}/\bar{y}$ in Abhängigkeit von der Relaxationszeit τ mit Θ (in sec) als Parameter aufgetragen. Man liest ab, daß $y_{t_1+\Theta} \tilde{=} \bar{y}$ für $\Theta \geq 5\tau$.

Durch geeignet langes Konstanthalten des oberen Druckniveaus läßt sich erreichen, daß das Amplitudenverhältnis zweier Effekte mit unterschiedlichen τ_K und τ_L optimiert wird. Gl. (II,5) wird dafür auf den Fall beliebig schnellen Druckauf-

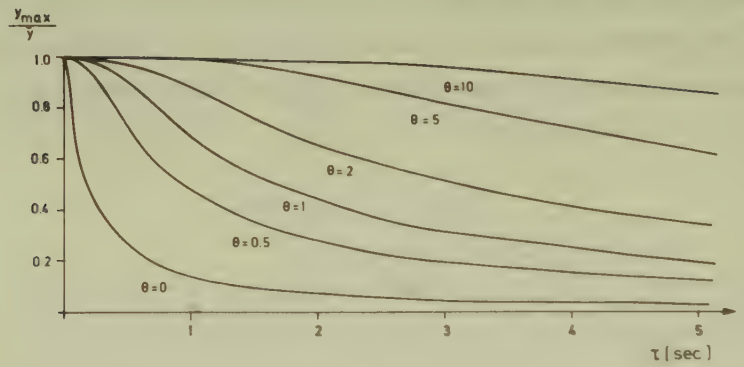


Abb. 6: Amplituden für das Drucksprungexperiment nach Gl. (II,5)

pumpens vereinfacht:

$$\lim_{t_1 \to 0} \frac{y_{t_1+\Theta}}{\bar{y}} = 1 - e^{-\Theta/\tau} \quad . \qquad \text{(II,6)}$$

Die Gleichung

$$\frac{y_K}{y_L} = \frac{1 - e^{-\beta}}{1 - e^{-\beta/\alpha}}$$

mit $\alpha = \tau_L/\tau_K$ und $\beta = \Theta/\tau_K$ ist monoton in ß. - Dabei ist vorausgesetzt, daß die thermodynamisch gegebenen Maximalamplituden $y_{o,L}$ und $y_{o,K}$ gleich groß sind. - Es gilt:

$$\frac{y_K}{y_L} \to \alpha = \frac{\tau_L}{\tau_K} \quad \text{für } \Theta \to 0$$

und

$$\frac{y_K}{y_L} \to 1 \qquad \text{für } \Theta \to \infty \quad .$$

Das ist vernünftig: bei kurzem Θ hat der langsame Effekt keine Zeit, den Gleichgewichtszustand zu erreichen, der schnelle Effekt ist bevorteilt. Bei langem Θ können beide sich einstellen. Da für $\Theta \rightarrow 0$ auch ein schneller Effekt keine Zeit zur Erreichung des Gleichgewichts hat, ist ein Θ zu suchen, bei dem y_K/y_L bezogen auf y_K, also y_K^2/y_L, maximal wird. Die Funktion

$$\frac{y_K^2}{y_L} = \frac{(1 - e^{-\beta})^2}{1 - e^{-\beta/\alpha}}$$

ist in Abb. 7 gegen ß aufgetragen. Es ergibt sich, daß der schnelle Effekt für $\tau_K < \Theta < 2\tau_K$ am besten herausgearbeitet werden kann.

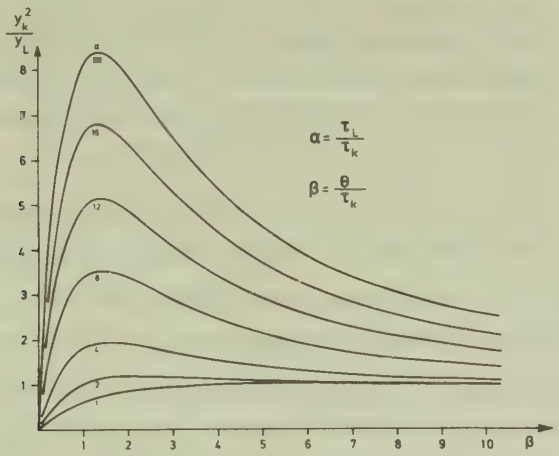


Abb. 7: Zur Amplitudenoptimierung siehe Text

Für die Benutzung des Drucksprungs zur Auswertung von Relaxationszeiten und -amplituden ergeben sich folgende Kriterien:

1. Mit der Reaktion muß ein geeignetes ΔV verbunden sein. Das ist bei der Bildung von Be^{2+}-Komplexen der Fall.

2. Γ muß hinreichend groß sein. Aus Abb. 8 ($x_o \propto \Gamma$) ergibt sich,

Abb. 8: Die relative Amplitudengröße von Drucksprung- und stopped-flow - Experimenten (bezogen auf die jeweilige Maximalamplitude) in Abhängigkeit von der Konzentrationsverteilung im untersuchten Gleichgewicht. $\bar{c}_C/\bar{c}_A$ ist logarithmisch aufgetragen

daß diese Bedingung am besten bei einem Gleichgewicht gewährleistet ist, bei dem auf beiden Seiten die Konzentrationen angenähert gleich groß sind (Beispiel: $A + B \rightleftharpoons AB$).

3. Die Methode ist aufgrund der Möglichkeit, die Amplituden zu beeinflussen, besonders wertvoll, wenn zwei (möglichst nicht mehr) Effekte gleichzeitig ausgewertet werden sollen.

III. DIE STOPPED-FLOW - METHODE

Die stopped-flow - Technik ist eine Variante der continuous-flow - Technik; sie unterscheidet sich von dieser dadurch, daß das zeitliche Verhalten der Reaktion nach Beendigung des Mischvorgangs (durch das schnelle Stoppen des Zuflusses) an einer einzigen Stelle beobachtet werden kann. Im continuous-flow wird dagegen das zeitliche Verhalten in einem Rohr in diskreten Abständen von der Mischkammer detektiert. Bei den Flußmethoden bedingt der Mischvorgang die Kurzzeitgrenze. Sie liegt bei 1 bis 3 msec. Diese Techniken wurden vielfach beschrieben, u.a. findet sich ein Übersichtsartikel von CHANCE in Ref. [9], der die Mechanik im einzelnen beschreibt.

Die benutzte stopped-flow - Apparatur [16] hat Leitfähigkeitsdetektion, während in den bislang in der Literatur beschriebenen Apparaturen in der Regel die optische Absorption gemessen wird. Eine ähnliche Anordnung wurde von WOLFF [17] angegeben.

Da die Detektion derjenigen im beschriebenen Drucksprung gleicht, ist die Schemaskizze der Abb. 4 auch für den stopped-flow gültig, wenn man die Kompensationszelle durch eine Widerstandsdekade ersetzt. Im Prinzip jedoch könnte im zweiten Brükkenarm auch eine fertig gemischte Lösung der gleichen Gleichgewichtszusammensetzung, wie die Meßlösung sie hat, verwendet werden.

Untersucht man zum Beispiel die Reaktion

$$A + BC \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} AB + C$$

mit der stopped-flow - Technik, indem die Komponenten A und BC miteinander gemischt werden, so ist es nicht mehr zulässig, den quadratischen Term in (II,2) gegen den linearen zu vernachlässigen, da

$$x_o = c_i^o - \bar{c}_i \qquad \text{(III,1)}$$

vergleichbar mit den Gleichgewichtskonzentrationen sein kann. Die Lösung von (II,2) wird damit zu

$$\tau \ln \frac{ax - 1/\tau}{x}\Bigg|_{x_o}^{x} = t \qquad \text{(III,2)}$$

mit den Substitutionen

$$a = k - k' \quad \text{und} \quad \frac{1}{\tau} = k(\bar{c}_A + \bar{c}_{BC}) + k'(\bar{c}_{AB} + \bar{c}_C) \ .$$

(III,2) läßt sich umformen zu:

$$x = \frac{\frac{x_o}{1 - ax_o\tau} e^{-t/\tau}}{1 + \frac{ax_o\tau}{1 - ax_o\tau} e^{-t/\tau}} = \frac{1}{a\tau} \frac{A e^{-t/\tau}}{1 + A e^{-t/\tau}} \qquad \text{(III,3)}$$

mit

$$A = \frac{ax_o\tau}{1 - ax_o\tau} \ .$$

Beim Zeitgesetz (III,3) ist vorausgesetzt, daß die Größe der Geschwindigkeitskonstanten nicht davon abhängt, wie weit das System vom Gleichgewicht entfernt ist. (Zu dieser Fragestellung siehe z.B. CALDIN [18].) Eine Arbeit von WILSON und DICKINSON [19] gibt einen Hinweis, daß experimentell kein Un-

terschied zwischen Messungen nahe am und fern vom Gleichgewicht festzustellen ist. Diese Antwort wird hier akzeptiert.

Während für ein Relaxationsgesetz (II,3) nur zwei Parameter, x_o und $1/\tau$, angepaßt werden müssen, sind es für eine Mischreaktion zweiter Ordnung drei: x_o, a und $1/\tau$. Dabei sind a und $1/\tau$ abhängig von Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten, von der Konzentration und vom Mechanismus, dabei $1/\tau$ in gleicher Weise wie das $1/\tau$ im Relaxationsexperiment. $x_o = c_i^o - \bar{c}_i$ ist einfach zu bestimmen, da bei Mischreaktionen c_i^o vorgegeben ist.

Die Untersuchung von Reaktionen zweiter Ordnung durch Mischung der Reaktanten hat gegenüber dem Relaxationsexperiment den Nachteil, daß der Mechanismus als Variable nicht nur in das $1/\tau$ eingeht, sondern die gesamte Form des Zeitgesetzes beeinflußt. Die Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit muß für jeden Mechanismus neu aufgestellt und gelöst werden, was insbesondere für kompliziertere Mechanismen mühsam ist. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, indem man die Konzentration des einen Reaktanten groß gegen die des anderen wählt. Die Reaktion wird dann pseudomonomolekular. Bei Leitfähigkeitsdetektion muß man diesen Umweg jedoch weitgehend vermeiden, um die Ionenstärke nicht zu stark heraufzusetzen und damit das Signal zu reduzieren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erschien es wünschenswert zu untersuchen, inwieweit stopped-flow - Signale durch einen least-square-fit so auszuwerten sind, als seien sie exponentiell, also durch Anpassung von nur zwei Parametern, x_o und $1/\tau$. Am Beispiel der Reaktion

$$A + BC \rightleftharpoons AB + C$$

sei dies gezeigt. Für das Zeitgesetz (III,3) gilt $ax_0\tau \lesssim 1$. Für den Grenzfall $ax_0\tau \ll 1$ geht (III,3) in (II,3) über. Mit Hilfe synthetisch erzeugter Funktionen der Form (III,3) ist festzustellen, daß aufgrund der Digitalisierung des Signals in 16 Werte, die einem least-square-fit für die Form (II,3) unterworfen werden [14,15], τ bei $ax_0\tau = 1$ (was hier als obere Grenze für das tatsächliche Experiment genommen wird) nur zu 3 % abweichend von dem Wert bestimmt wird, den es nach der Synthese haben müßte. Die Meßgenauigkeit ist durch die pH-Einstellung (s.u.) jedoch schon so reduziert, daß dieser Fehler nicht bestimmend sein kann. Aus der Auswertung der synthetischen Kurve geht jedoch hervor, daß der least-square-fit zwar auf den richtigen Wert von τ extrapoliert, daß die am zeitlichen Anfang der Kurve liegenden Punkte jedoch zu klein bestimmt werden.

$$x = \frac{1}{a\tau} \frac{A\, e^{-t/\tau}}{1 + A\, e^{-t/\tau}} \qquad (III,3)$$

hat natürlich für kleine t einen stärkeren Abfall als eine Exponentialfunktion der Form

$$x = x_0\, e^{-t/\tau}\,, \qquad (II,3)$$

so daß es vernünftig ist, für den Fall, daß A vergleichbar mit 1 bzw. $ax_0\tau$ vergleichbar mit 1, die Punkte am Anfang der Kurve weniger stark zu wichten.

Eine richtige Bestimmung von τ läßt sich mit dieser Auswertmethode für den Experimentator, der vor dem Versuch keine

Aussage über das Verhältnis von $ax_0\tau$ zu 1 machen kann, nur dann erreichen, wenn der zu untersuchende Effekt nicht von einem Effekt mit einer Zeitkonstante > $\tau/10$ und < τ gestört wird, weil sonst die Störungen durch Reaktion und approximierte Auswertung überlagert werden und nicht mehr als solche erkennbar sind. Bei der mit dem stopped-flow untersuchten Komplexbildung, der des Beryllium-Malonat, sind die chemischen Effekte durch geeignetes Einstellen des pH einzeln zu untersuchen. Die τ-Auswertung nach dem beschriebenen Verfahren ergab keine nennenswerten τ-Verkürzungen zum Anfang des Experiments. τ konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit zu $\pm$ 5 % genau bestimmt werden. Dies wird als Rechtfertigung dafür angesehen, daß das stopped-flow - Signal exponentiell approximiert wird.

Die stopped-flow - Methode ist eine wertvolle Ergänzung zur Drucksprung-Methode. Beide überdecken den zeitlichen Bereich von 3 msec bis zu beliebig langen Zeiten. Da beide die gleiche Zeitkonstante τ liefern, können die Ergebnisse direkt miteinander verglichen werden. Im einzelnen wurde die stopped-flow - Methode unter den folgenden Gesichtspunkten verwendet:

1. Mit der zu untersuchenden Reaktion muß eine Änderung einer beobachtbaren Eigenschaft des Systems verbunden sein (chemisch selektiv: optische Absorption, nicht selektiv: Leitfähigkeit).
2. Bei der Mischung zweier Reaktanten ist die Amplitude um so größer, je weiter das chemische Gleichgewicht auf seiten des Komplexes bzw. der Verbindung liegt (Abb. 8 mit dem Beispiel $A + B \rightleftharpoons AB$).
3. Im Fall der Leitfähigkeitsdetektion ist über $\varkappa = \frac{1}{1000} \sum z_i \lambda_i c_i$

[z_i Ladungszahl, λ_i Ionenbeweglichkeit, $\varkappa$ spezifische Leitfähigkeit] mit Hilfe des in Kapitel II beschriebenen Verfahrens eine einfache Aussage über das Amplitudenvorzeichen, also Zu- oder Abnahme der Leitfähigkeit, zu machen.

4. Mit der stopped-flow-Methode lassen sich sowohl Mischexperimente zur Untersuchung reversibler und irreversibler Reaktionen zweier Reaktanten als auch Sprung-, also Relaxationsexperimente, als Konzentrations- oder Solvenssprung zur Untersuchung reversibler Reaktionen durchführen.
5. Bei Substanzen, wie dem Berylliumion, die einer langsamen Hydrolyse unterliegen, kann der Einfluß der Hydrolyseprodukte auf die Gleichgewichtskonzentrationen vermindert werden, wenn das hydrolysierende Ion dem zur Messung gewünschten hohen pH erst mit der Mischung ausgesetzt wird.

Entscheidende Nachteile gegenüber der Drucksprung-Methode sind die zu längerer Zeit verschobene Kurzzeitgrenze und die hohe Anforderung, die an die Dichtigkeit und Belastbarkeit des Materials gestellt werden muß. Die Störanfälligkeit ist demzufolge größer.

IV. WAHL DER LIGANDEN UND CHEMISCHE BEHANDLUNG DER LÖSUNGEN

Eine wesentliche Einschränkung bei der Wahl der Reaktionspartner ist der pH-Bereich, in dem die Untersuchung von Berylliumkomplexen möglich ist. Das Be^{2+}-Kation unterliegt nämlich, ähnlich wie das Al^{3+}, im Wasser einer starken Hydrolyse. Die Stabilitätsangaben über die Hydrolyseprodukte gehen weit auseinander [20]. Als repräsentativ seien die folgenden Stabilitätskonstanten für die stärksten Hydrolysekomplexe genannt:

$$K_{11} = \frac{c_{BeOH}\, c_H}{c_{Be}} = 10^{-5,7} \text{ mol } l^{-1} \quad [21] ,$$

$$K_{21} = \frac{c_{Be_2OH}\, c_H}{c_{Be}^2} = 10^{-3,2} \quad [22] ,$$

$$K_{22} = \frac{c_{(BeOH)_2}\, c_H^2}{c_{Be}^2} = 10^{-6,8} \text{ mol } l^{-1} \quad [23] ,$$

$$K_{33} = \frac{c_{(BeOH)_3}\, c_H^3}{c_{Be}^3} = 10^{-8,81} \text{ mol } l^{-1} \quad [22] .$$

Um in Relaxations- und Mischungsexperimenten beobachtbare Konzentrationen von Polynuclearkomplexen und damit Unklarheiten über die Reaktionspartner bei Komplexierung mit einem Liganden zu vermeiden, wurde als Obergrenze für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit pH = 4,0 gesetzt. DIEBLER und EIGEN [24] haben eine solche Warnung bei der Untersuchung von $BeSO_4$ schon ausgesprochen. Tatsächlich finden sich in Relaxationsexperimenten von $Be(NO_3)_2$ - Be^{2+} komplexiert nicht mit NO_3^- - bis zum

pH = 4,5 keine Relaxationseffekte, die auf Hydrolyse zurückzuführen wären.

Bei der Auswahl der Liganden stehen, abgesehen von kompakten anorganischen Ionen, organische Moleküle mit funktionellen Gruppen zur Verfügung. Solche Gruppen sind z.B.: -OH, -COOH, $>C=O$, $-NH_2$, $-NO_2$, $-SO_3H$, -CN, aber auch in Ringsysteme eingebaute N- und O-Atome mit freien Elektronenpaaren. Diese nucleophilen Gruppen oder Atome unterliegen (ausgenommen $-NO_2$ und -CN) einem Protolysegleichgewicht, so daß durch geeignete Wahl des pH bestimmt werden kann, ob der Ligand mehrfach-, einfach- oder unprotoniert vorliegt, was neben dem pH natürlich auch von der Elektronenverteilung im Liganden abhangt. Diese Frage ist wichtig, weil der Grad der Protonierung über die Ladung des Liganden entscheidet. Die Ladung wiederum hat Einfluß auf die outer-sphere - Assoziation, die fast rein elektrostatischen Charakter hat und deren Große nach FUOSS [25] durch die Stabilitatskonstante

$$K_o = \frac{4\pi N_L a^3}{3000} \exp\left(\frac{|z_+ z_-| e^2}{a \varepsilon k T}\right) \qquad (IV,1)$$

ausgedrückt werden kann.(a = Mittelpunktsabstand der Ionen, ε = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels). In Abb. 9 ist $\log K_o$ gegen a aufgetragen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nun in zweierlei Hinsicht von der Protonierung des Liganden und der outer-sphere - Assoziation ab. Zum einen gilt fur den Mechanismus

$$M^{m+} + L^{n-} \overset{K_o}{\rightleftharpoons} M^{m+}aqL^{n-} \rightleftharpoons ML^{(m-n)+}$$

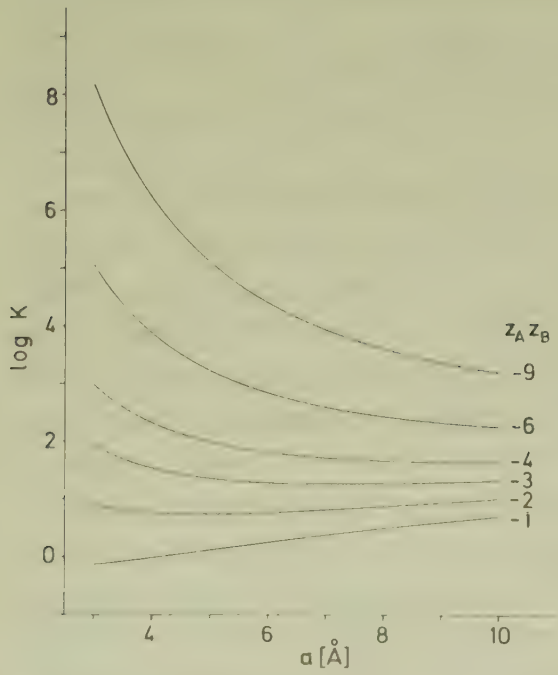
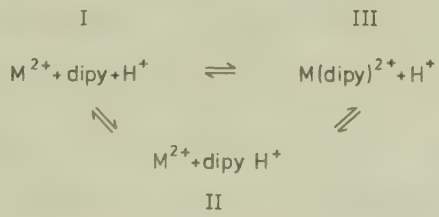


Abb. 9: $\log K_o$ gegen den Mittelpunktsabstand a nach der FUOSSschen Näherung (Gl. IV,1) mit dem Produkt der Ladungszahlen als Parameter

daß für kleine Gesamtkonzentration $1/\tau \propto c_o$ ist, der Konzentration von $M^{m+}aqL^{n-}$. Zum anderen spielt bei mehrzähnigen Liganden ein Wechsel im Mechanismus eine Rolle, der durch einen Wechsel in der Protonierung hervorgerufen wird. DIEBLER [3] gibt als Beispiel für einen zweizähnigen Liganden die Komplexbildung von Dipyridin mit Cu^{2+} und Cr^{2+} an:



Je nach Protonierung des Dipyridins läuft die Reaktion von I nach III oder von II nach III, wobei zwischen I und II ein Gleichgewicht besteht. Für diesen Gesamt-Mechanismus gibt es zwei Bil-

dungsgeschwindigkeiten (in 1 mol^{-1} sec^{-1}):

	I → III	II → III
Cu^{2+}	$\sim 4 \cdot 10^7$	$2{,}9 \cdot 10^5$
Cr^{2+}	$3{,}5 \cdot 10^7$	$6{,}5 \cdot 10^3$.

Bei der Wahl des chelatbildenden Liganden kommt es darauf an, Moleküle zu wählen, deren Aufbau das Verständnis des Komplexbildungsmechanismus so leicht wie möglich macht; es wurden deswegen zweizähnige Liganden gesucht. Ein Blick auf Abb. 9 zeigt, daß für $z_A z_B = z_+ z_- = -2$ die Größe von K_o kaum von a abhängt. Da Be^{2+} $z_+ = 2$ hat, können Liganden sehr unterschiedlicher Größe gewählt werden, sofern sie eine negative Ladung $z_- = -1$ haben. Hier bieten sich die Dicarbonsäuren mit ihrer Vielzahl an Homologen an. Im Wasser sind zumindest die kürzerkettigen, Oxalsäure bis Bernsteinsäure und die Maleinsäure, so stark polar, daß sie relativ gut löslich sind. Die Löslichkeit ist stark eingeschränkt von der Glutarsäure an aufwärts, sowie für die Phthalsäure und die Fumarsäure. Die Tabelle I führt diese Säuren auf.

Der pH-Wert ist für das Experiment nun so einzustellen, daß für pH $\leq$ 4 die Säure einfach dissoziiert, mit einer negativen Ladung $z_- = -1$, vorliegt, nicht zweifach, da sonst ja ein anderer Bildungsmechanismus beobachtet würde. Der pK der Dissoziation des ersten Protons von der Säure setzt damit die untere Grenze des pH-Bereichs fest, der zur Untersuchung der Komplexbildung zur Verfügung steht. Die Amplituden bei starken Komplexbildnern lassen als untere Grenze bis zu pH $\cong$ $pK_1 - 1$ zu. Diese Grenze ist jedoch von der Säure abhängig. Bei schwachen Komplexbildnern ist sie bei pH $\cong$ pK_1 zu setzen. Damit ist festgelegt,

welche Säuren verwendet werden können. Es sind dies all diejenigen, deren $pK_1 \lesssim 4$ ist: Oxalsäure bis Bernsteinsäure, Malein- und Fumarsäure, sowie die zum Vergleich herangezogenen Weinsäure bis Salicylsäure. Weggelassen wurden hier Chelatbildner, wie Diketone oder Diamine.

Von den einzähnigen Liganden sind die Ameisensäure und im Prinzip die Reihe der Chlor-substituierten Essigsäuren geeignet. Einen Berylliumkomplex bildet von ihnen jedoch nur die Monochloressigsäure, da mit der Addition von Cl zwar der pK sinkt, aber auch die Elektronenkonzentration an der Carboxylgruppe abnimmt, so daß der basische Charakter zu schwach zur Komplexbildung wird.

Experimentell wurde bei der Herstellung der Lösung so verfahren, daß $Be(NO_3)_2$ mit der Säure zusammengegeben wurde. Auf eine Herstellung des Komplexes über den Ionenaustauscher wurde verzichtet. Der pH wurde durch Zugabe von Perchlorsäure, bzw. Natronlauge eingestellt und mit einer Einstabmeßkette bis auf $\pm$ 0,05 bestimmt.

Beim Festsetzen des pH stellt sich insbesondere bei ungepufferten Systemen die Frage, wie groß die pH-Beeinflussung durch das in der Luftatmosphäre enthaltene CO_2 ist, das teilweise in Lösung geht. Eine Abschätzung ergibt, daß für pH $\gtrsim$ 4,6 unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden muß.

Bei einem Druck von 1 atm und T = 25°C ist CO_2 zu 0,036 mol l^{-1} [29] in Wasser löslich. Über das HENRYsche Gaslöslichkeitsgesetz und einen CO_2-Anteil von $x = 3{,}3 \cdot 10^{-4}$ (Molenbruch) [29] in der Luft erhält man unter Luftatmosphäre eine CO_2-Löslichkeit von $c_t \simeq 10^{-5}$ mol l^{-1}. Mit den Gleichgewichten

Tabelle

Gleichgewichtsdaten der wichtigsten Carbon-

Säure	Struktur	Ringgröße	pK_1^*
Ameisens.	$HCOOH$	--	3,75
Essigs.	CH_3COOH	--	4,75
Chloressigs.	$CH_2ClCOOH$	--	2,85
Dichloressigs.	$CHCl_2COOH$	--	1,48
Propions.	CH_3CH_2COOH	--	4,87
Oxals.	$(COOH)_2$	5	1,23
Malons.	$COOHCH_2COOH$	6	2,83
Bernsteins.	$COOH(CH_2)_2COOH$	7	4,16
Glutars.	$COOH(CH_2)_3COOH$	8 ?	4,34
Adipins.	$COOH(CH_2)_4COOH$	9 ?	4,43
Maleins.	$[COOH(CH)_2COOH]_{cis}$	7	1,83
Fumars.	$[COOH(CH)_2COOH]_{trans}$	--	3,03
d-Weins.	$COOH(CHOH)_2COOH$	6/7	2,98
Glykols.	$CH_2OHCOOH$	5	3,83
Milchs.	$CH_3CHOHCOOH$	5	3,86
o-Phthals.	$[C_6H_4(COOH)_2]_{ortho}$	7	2,89
Mandels.	$C_6H_5CHOHCOOH$	5	3,85
Salicyls.	$C_6H_4(OH)(COOH)$	6	2,92

* pK ist der negative Logarithmus der Dissoziations-
wichtskonstanten

I

säuren und ihrer Be^{2+}- und Cu^{2+}-Komplexe

pK_2^*	pK_a^* des Cu^{2+}-Komplexes [20]	pK_a^* des Be^{2+}-Komplexes	Ladungsbeitrag des Liganden im Ringkomplex
--	1,6		--
--	2,25	1,62 [26]	--
--	1,6		--
--			--
--	2,2		--
4,19	6,2	4,1 [27]	2-
5,69	5,3	5,7 [27]	2-
5,61	3,3	4,7 [27]	2-
5,41	3,2		2-
5,41	3,4		2-
6,07	3,9	4,3 [27]	2-
4,44	2,5	3,2 [20]	--
4,34	3,2		2-
--	2,8		1-
--	3,0		1-
5,51	3,5		2-
--	2,9		1-
13,4	?/10,6	2,5/12,6 [28] [27]	1-/2-

konstanten und der positive Logarithmus der Gleichge-

$$\frac{c_{CO_2}}{c_{H_2CO_3}} = 10^{2,74} \quad [11] \quad \text{für} \quad CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

und

$$\frac{c_{H_2CO_3}}{c_H c_{HCO_3^-}} = 10^{3,80} \quad [11] \quad \text{für} \quad H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$

erhält man einen pH von pH $\cong$ 5,6. Will man den durch CO_2-Löslichkeit verursachten Fehler in c_H unter $\pm$ 10 % (pH $\pm$ 0,05) halten, so ergibt sich als Obergrenze für das Arbeiten unter Luftatmosphäre pH $\cong$ 4,6. Stickstoffatmosphäre ist für die vorliegenden Untersuchungen deswegen nicht nötig. Die Ionenstärke konnte nicht konstant gehalten werden, da als Detektionssignal die relative Leitfähigkeitsänderung gemessen wird, die mit zunehmender Gesamtleitfähigkeit abnimmt.

V. DIE INNER-SPHERE - KOMPLEXBILDUNG MIT EINZÄHNIGEN CARBONSÄUREN

Bislang wurden an Komplexbildungen von Beryllium mit einzähnigen Liganden nur $BeSO_4$ [6,7,24], BeF^+ [30-32] und $BeFe(CN)_6^-$ [32] eingehend untersucht. Diese Arbeiten bestätigen den Substitutionsmechanismus

$$M^{2+} + L^{n-} \overset{K_o}{\rightleftharpoons} M^{2+}aqL^{n-} \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ML^{(2-n)+} \qquad (V,1)$$

und geben im einzelnen folgende Werte an (Tabelle II):

Tabelle II

	K_o [l mol^{-1}]	K_1	k_1 [s^{-1}]	k_1' [s^{-1}]	Ref.
BeF^+	5,6	$6,9 \cdot 10^4$	473	$6,9 \cdot 10^{-3}$	30
$BeSO_4$	100	0,65	185	285	6
$BeFe(CN)_6^-$	700	0,1	300	$3 \cdot 10^3$	32

Da die Bildung der einzähnigen Komplexe in dieser Arbeit im Zusammenhang mit zweizähnigen Chelatkomplexen gesehen werden soll, erscheint keiner der Komplexe in Tabelle II zum Vergleich geeignet. Zum einen sind die zweizähnigen Dicarbonsäuren im untersuchten pH-Bereich aufgrund der einfachen Dissoziation des Säuremoleküls nur einfach negativ geladen (vgl. Kapitel IV). Insofern ist vom SO_4^{2-} und vom $Fe(CN)_6^{3-}$ ein anderes Verhalten zu erwarten, da nach FUOSS (IV,1) die outer-sphere - Assoziation des Be^{2+}-Komplexes mit diesen Liganden um den Faktor ~ 16 bzw. ~ 120 (vgl. Abb. 9) größer als bei einem einfach negativen Liganden sein

sollte. Zum anderen genießt das Fluorid-Ion als Ligand sicherlich eine Sonderstellung, da es sowohl ein großes elektrisches Feld als auch eine starke Polarisierbarkeit aufweist; in K_1 kommt dies zum Ausdruck. Folge der großen elektrostatischen Anziehung ist eine stabile Mehrfachsubstitution am Be^{2+}, wie sie von HELISCH [31] sowie KNOCHE und TARASZEWSKA [32] untersucht wurde.

Zum Vergleich mit den zweizähnigen Dicarbonsäuren wurden deswegen Monocarbonsäuren, bzw. die Fumarsäure als einzähnige Dicarbonsäure, gewählt [33]. Der bisher einzige Hinweis auf die kinetische Untersuchbarkeit solcher Komplexe stammt von HOFFMANN, STUEHR und YEAGER [34]. Sie benutzten die Drucksprungmethode und geben Relaxationszeiten von τ = 6 ms für 0,04 molares Be-Formiat und τ = 3 ms für 0,04 molares Be-Chloracetat an. Stabilitätsdaten sind nicht bekannt. - Wie in [34] vorgeschlagen, wurde zur Untersuchung von Be-Formiat die Drucksprungmethode gewählt. Als Variationsbreite im pH stand lediglich der Bereich $3,7 \lesssim pH \lesssim 4,0$ zur Verfügung. Der pK der Ameisensäure liegt bei pK = 3,75; darunter wird das Signal der Reaktion mit abnehmendem pH sehr schnell klein, so daß präzises Messen nur im angegebenen Bereich möglich ist.

Das Leitfähigkeitssignal war so klein (zwischen 0,4 und 1 ‰ relative Leitfähigkeitsänderung), daß über 15°C Temperaturausgleichseffekte in der Zelle stark stören. Die Messungen zwischen 5 und 15°C wurden deswegen sowohl experimentell als auch bei der Verarbeitung der Daten stärker gewichtet.

Da die Ameisensäure mit pK = 3,75 einen mit der pH-Obergren-

ze vergleichbaren pK hat, ist das Reaktionsschema (V,1) noch um das Säuregleichgewicht zu erweitern; Berylliumhydroxide wurden nicht berücksichtigt:

$$\underset{(+)}{Be^{2+}} + \underset{(s)}{HCOOH} \overset{K_H}{\underset{+H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{(-)}{Be^{2+} + HCOO^-} \overset{K_o}{\rightleftharpoons} \underset{(o)}{Be^{2+}aqHCOO^-} \overset{k_1}{\underset{k_1'}{\rightleftharpoons}} \underset{(1)}{HCOOBe^+} \qquad (V,2)$$

Die Gleichgewichte K_H und K_o stellen sich im Vergleich zu K_1 schnell ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist deshalb gegeben durch

$$\frac{dc_1}{dt} = k_1 c_o - k_1' c_1 \,.$$

Nach dem in Kapitel II beschriebenen Verfahren ist

$$\frac{1}{\tau} = k_1' - k_1 \frac{x_o}{x_1} \,. \qquad (V,3)$$

Der Quotient x_o/x_1 ist aus den zur Verfügung stehenden Gleichgewichtsbeziehungen bestimmbar, indem in diese die Variation der Konzentrationen eingeführt wird.

1. Die Massenbilanz für Beryllium

$$c_+ + c_o + c_1 = c_{Be}^t \qquad (V,4a)$$

wird zu

$$x_+ + x_o + x_1 = 0 \,, \qquad (V,4b)$$

2. desgleichen die Massenbilanz für das Formiat

$$c_s + c_- + c_o + c_1 = c_{Fo}^t \qquad (V,5a)$$

zu

$$x_s + x_- + x_o + x_1 = 0 . \qquad (V,5b)$$

3. Das Säuregleichgewicht

$$K_H = \frac{c_s}{c_- c_H f_I^2} \qquad (V,6a)$$

liefert

$$\frac{x_s}{c_s} - \frac{x_-}{c_-}\left(1 + \frac{\partial \ln f_I}{\partial \ln c_-}\right) - \frac{x_H}{c_H}\left(1 + \frac{\partial \ln f_I}{\partial \ln c_H}\right) = 0 . \qquad (V,6b)$$

4. Aus der outer-sphere - Assoziation

$$K_o = \frac{c_o}{c_+ c_- f_{II}} \qquad (V,7a)$$

ergibt sich

$$\frac{x_o}{c_o} - \frac{x_-}{c_-} - \frac{x_+}{c_+}\left(1 + \frac{\partial \ln f_{II}}{\partial \ln c_+}\right) = 0 . \qquad (V,7b)$$

5. Die Massenbilanz in Protonen

$$c_H + c_s = c_H^o \qquad (V,8a)$$

schließlich liefert

$$x_H + x_s = 0 . \qquad (V,8b)$$

6. Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen gehört noch

$$K_a = \frac{c_o + c_1}{c_+ c_- f_{II}} \quad \text{oder} \quad K_1 = \frac{c_1}{c_o} . \qquad (V,9)$$

In den Gleichungen (V,4) bis (V,9) sind f_z die Aktivitätskoeffizienten für Ionen der Ladung z. Ihre Größe wird durch die empi-

rische DAVIES-Formel [35]

$$-\log f_z = 0{,}5\, z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}3\, I \right)$$

bestimmt, in der

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$$

die Ionenstärke ist. Unter den Konzentrationen c_i sind von (V,4) an immer die Gleichgewichtskonzentrationen zu verstehen. Durch Lösung des a)-Teils des Gleichungssystems (V,4) bis (V,9) gewinnt man die Gleichgewichtskonzentrationen, durch Lösung des b)-Teils den Quotienten x_0/x_1:

$$\frac{x_0}{x_1} = -\frac{K_0 f_{II} (c_+ + c_- \gamma_+)}{1 + K_0 f_{II} (c_+ + c_- \gamma_+)} \qquad (V,10)$$

mit $\gamma_+ = 1 + \partial \ln f_{II} / \partial \ln c_+$. Damit wird (V,3) zu

$$\frac{1}{\tau} = k_1' \left[1 + K_1 \frac{K_0 f_{II} (c_+ + c_- \gamma_+)}{1 + K_0 f_{II} (c_+ + c_- \gamma_+)} \right] . \qquad (V,11)$$

Für kleine Konzentrationen ergibt sich also eine Proportionalität zwischen $1/\tau$ und der Konzentration; die dazugehörige Gerade hat unter Vernachlässigung von Aktivitätskorrekturen die Steigung $k_1 K_0$, ihr Achsenabschnitt ist

$$\lim_{c_t \to 0} \frac{1}{\tau} = k_1' . \qquad (V,12a)$$

Für große Konzentrationen wird $1/\tau$ konzentrationsunabhängig, es ist

$$\lim_{c_t \to \infty} \frac{1}{\tau} = k_1'(1+K_1) . \qquad (V,12b)$$

Die Gl. (V,11) wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die gemessenen $1/\tau_i$ angepaßt. Hierzu wird

$$\sum\left(\frac{1/\tau_i - k_1' B_i}{1/\tau_i}\right) = \text{Minimum}$$

hinsichtlich der Konstanten k_1', K_o und K_1 gesucht. B_i steht für die eckige Klammer in (V,11). Bedingung für das Minimum hinsichtlich k_1' ist

$$\frac{d}{dk_1'}\sum\left(1 - k_1' \tau_i B_i\right)^2 = 0 ,$$

so daß

$$k_1' = \frac{\sum \tau_i B_i}{\sum (\tau_i B_i)^2} .$$

Dieses Verfahren wird für eine Matrix aus Elementpaaren (K_o^j, K_1^k) wiederholt angewandt, bis das Minimum der relativen Standardabweichung

$$\Delta_{jk} = \sqrt{\frac{\sum (1 - k_1' \tau_i B_i)^2}{n-1}}$$

gefunden ist. Dabei ist n die Zahl der angepaßten Meßwerte.

In Abb. 10 ist $1/\tau$ gegen $K_a f_{II} (c_+ + c_- \gamma_\pm)$ aufgetragen. Die Meßwerte $1/\tau_i$, die dem Anpassungsverfahren unterworfen wurden, sind in einer Pseudo-ARRHENIUS-Auftragung $\ln 1/\tau$ geben $1/T$ für $T = 5^oC$ interpoliert. Wie oben bemerkt, war die Meßgenauigkeit

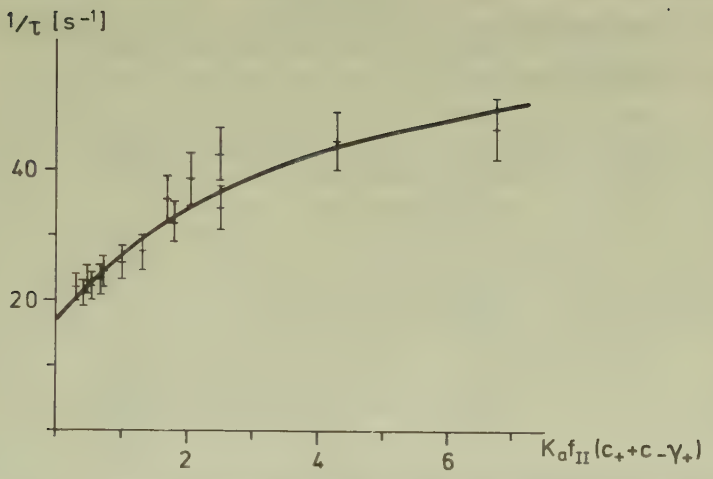


Abb. 10: Inner-sphere - Komplexbildung des Beryllium-Formiats: $1/\tau$ gegen $K_a f_{II}(c_+ + c_- \gamma_+)$ bei T = 5°C mit der Drucksprung-Technik gemessen. Die Anpassung erfolgte nach Gl. (V,11), wobei

$$K_a = K_o(1+K_1)$$

bei den Temperaturen um 5°C am größten, so daß selbst bei fehlerhaft ermittelter Steigung $-E_A/R$ die Interpolation dort am besten ist, weil die echten Meßpunkte bei tieferen Temperaturen stärker gewichtet wurden. - Die Auftragung $1/\tau$ gegen $K_a f_{II}(c_+ + c_- \gamma_+)$ statt gegen $K_o f_{II}(c_+ + c_- \gamma_+)$ ändert im Prinzip nichts an der Beziehung (V,11), weil $K_a = K_o(1+K_1)$. Für die Anpassung in Abb. 10 wurde eine minimale relative Standardabweichung von $\Delta = 4{,}2 \cdot 10^{-3}$ erreicht.

Die Umrechnung der Geschwindigkeitskonstanten auf T = 25°C erfolgt mit der aus der Pseudo-ARRHENIUS-Beziehung erhaltenen Aktivierungsenergie $E_A \tilde{=} 10$ kcal mol^{-1}. Das ist in diesem Fall zulässig, weil im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Konzentra-

tionsabhängigkeit für E_A festgestellt werden konnte. Betrachtet man die Pseudo-ARRHENIUS-Beziehung für die beiden Grenzfälle (V,12a) und (V,12b), so erhält man

$$\lim_{c_t \to 0} \frac{d}{d(1/T)} \ln \frac{1}{\tau} = \frac{d}{d(1/T)} \ln k_1' = -\frac{E_{A,1}'}{R} \qquad (V,13a)$$

bzw.

$$\lim_{c_t \to \infty} \frac{d}{d(1/T)} \ln \frac{1}{\tau} = \frac{d}{d(1/T)} \ln \left[k_1'(1+K_1) \right] = -\frac{E_{A,1}'}{R} - \frac{K_1}{1+K_1} \frac{\Delta H_1}{R} \qquad (V,13b)$$

mit der echten ARRHENIUSschen Aktivierungsenergie für den Schritt (1) → (o). Da die Steigungen $d \ln \tau^{-1}/dT^{-1}$ nun unabhängig von der gewählten Konzentration konstant sind, ist zu folgern, daß $\Delta H_1 \simeq 0$ in (V,13b). Damit ist $E_A = E_{A,1}' \simeq 10$ kcal mol^{-1} zu setzen, und die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_1' lassen sich mit

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

auf 25°C umrechnen. Diese so erhaltenen Daten sind

$$pK_o = 1,4 \pm 0,3; \quad K_1 = 3,1 \pm 0,4; \quad k_1' = (56 \pm 10)\ s^{-1};$$
$$E_{A,1}' = (10 \pm 2)\ \text{kcal mol}^{-1}.$$

Sie sind u.a. in Tabelle III aufgeführt.

Wie bereits erwähnt, sind die Vergleichsmöglichkeiten zwischen BeF^+ und $BeFormiat^+$ gering. $BeFormiat^+$ und $BeSO_4$ jedoch bieten sich zum Vergleich an. Daß $K_o^{BeSO_4} = 100$ l mol^{-1} und $K_o^{BeFormiat} = 24,4$ l mol^{-1}, ist aufgrund der FUOSSschen Überle-

Tabelle III

Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsdaten
für Beryllium-Komplexe mit einzähnigen Liganden

	K_o [l mol^{-1}]	K_1	k_1 [s^{-1}]	k_1' [s^{-1}]
BeF^+	5,6	$6,9 \cdot 10^4$	473	$6,9 \cdot 10^{-3}$
$BeFormiat^+$	24,4	$3,1 \pm 0,4$	174 ± 50	56 ± 10
BeFumarat	100	15	~750	~50
$BeSO_4$	100	0,65	185	285
$BeFe(CN)_6^-$	700	0,1	300	$3 \cdot 10^3$

(Tabelle II ist Teil dieser Tabelle)

gung verständlich, genau müßte $K_o^{BeFormiat} = 5,6$ l mol^{-1} sein. Mit $K_1 = 3,1$ ist die inner-sphere - Assoziation von $BeFormiat^+$ wesentlich stärker als die von $BeSO_4$ mit $K_1 = 0,65$. Diese Erscheinung ist durch einen Beitrag von kovalenten Anteilen in der Bindung über die Carboxylgruppe zu erklären. Trotz des konjugierten Elektronensystems in der Carboxylgruppe bieten die mit freien Elektronenpaaren gefüllten Orbitale an den Sauerstoffatomen eine Bindungsorientierung. Dagegen sorgt das konjugierte Ladungssystem im Sulfation dafür, daß das Ion sich im wesentlichen wie eine polarisierbare Kugel verhält, so daß seine Bindung in erster Näherung rein elektrostatischen Charakter hat. - Die kinetischen Daten k_1 und k_1' werden in Kapitel VII diskutiert, sie sind hier schwer im Zusammenhang mit den schon bekannten Daten interpretierbar.

Eine Bestätigung für das große K_1 geben die in Tabelle III

ebenfalls aufgeführten Daten für das Beryllium-Fumarat. Dieser Komplex wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Sowohl das stopped-flow- als auch das Drucksprung-Signal waren jedoch sehr klein, erst für pH $\gtrsim$ 4 könnte von genauen Messungen gesprochen werden, wenn dieser pH-Bereich nicht wegen der Hydroxide verboten wäre. Es wurde jedoch bei 25°C, pH = 3,8 und c_t = 0,01 mol l^{-1} im stopped-flow ein $1/\tau$ von etwa 160 s^{-1} eindeutig nachgewiesen. Da nur für relativ hohe pH-Werte eine meßbare Amplitude gefunden wurde und für Fumarsäure der pK_2 = 4,44 ist (vgl. Tabelle I), ist anzunehmen, daß diese Säure nur im zweifach dissoziierten Zustand komplexiert. Das K_o des BeFumarat muß dann wie das des $BeSO_4$ um 100 l mol^{-1} liegen (vgl. Abb. 9). K_a wird zu $K_a = 10^{3,2}$ [20] (vlg. Tab. I) angegeben. K_1 berechnet sich daraus zu K_1 = 15. Bei aller Vorsicht, die K_a entgegengebracht werden muß, ist doch festzustellen, daß K_1 groß gegen das des $BeSO_4$ ist. Die für k_1 und k_1' angegebenen Größen können nicht interpretiert werden, da sie abgeschätzt sind und nur Größenordnungen wiedergeben.

Über die Auswertbarkeit von Be-Chloracetat-Komplexbildungen ist hinsichtlich des Signals Gleiches wie über BeFumarat zu sagen. Mit einer Konzentration von c_t = 0,01 mol l^{-1} wurde bei pH = 3,44 im Drucksprung ein $1/\tau$ von 250 s^{-1} gemessen. Weitere Auswertungen waren nicht möglich. Es sei hier angenommen, daß diese Komplexbildung in das entworfene Schema paßt.

VI. DIE CHELATBILDUNG

a) Experimenteller Befund

In Kapitel IV wurden die Oxal-, die Malon-, die Bernstein- und die Maleinsäure als geeignete Chelatkomplexbildner genannt. An ihnen wurden die folgenden Untersuchungen vorgenommen.

Zur Erkennung des Reaktionsmechanismus sollen kurz die experimentellen Befunde zusammengestellt werden:

1. Bei der Komplexbildung von Be-Oxalat, Be-Malonat und Be-Maleat treten im untersuchten Konzentrations- und pH-Bereich jeweils zwei Relaxationseffekte mit Zeitkonstanten $\tau_K \cong 10$ ms und $\tau_L \cong 50$–100 ms bei $c_t = 10^{-2}$ mol l^{-1} und $T = 25^{\circ}C$ auf. Bei der Bildung von Be-Succinat wurde nur ein Effekt beobachtet mit $\tau \cong 50$ ms. Soweit die stopped-flow - Technik benutzt wurde, waren die Signale im Rahmen der Meßgenauigkeit immer in guter Näherung exponentiell. Die Effekte werden dem um den Ringschluß erweiterten Stufensubstitutionsmechanismus zugeordnet:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & L^{2-} & & & & LH^- & & \\ & & \downarrow\uparrow \pm H^+ & & & & \downarrow\uparrow \pm L^{2-} & & \\ Be^{2+} + LH^- & \overset{K_o}{\rightleftharpoons} & Be^{2+}aqLH^- & \overset{K_1}{\rightleftharpoons} & BeLH^+ & \overset{K_2}{\rightleftharpoons} & BeL + H^+ & & (VI,1) \\ (+) & \downarrow\uparrow \pm H^+ & (o) & \underset{1/\tau_K}{\rightleftharpoons} & (1) & \underset{1/\tau_L}{\rightleftharpoons} & (2) & \downarrow\uparrow \pm LH^- & \\ & LH_2 & & & & & & LH_2 & \end{array}$$

Die Einstellung des outer-sphere - Gleichgewichtes K_o erfolgt schnell gegen die Einstellung der Gleichgewichte K_1 und K_2 für den monodentalen und den bidentalen inner-sphere - Komplex; die protolytischen Reaktionen sind dif-

fusionskontrolliert.

2. Mit dem langsamen Effekt (τ_L) ist eine Leitfähigkeitszunahme, mit dem schnellen (τ_K) eine Leitfähigkeitsabnahme verbunden (siehe VI,1). Das wurde nach dem in Kap. II beschriebenen Verfahren in stopped-flow - Experimenten für alle untersuchten Komplexbildungen festgestellt.

3. Mischt man in stopped-flow - Experimenten die Reaktanten miteinander und treten dabei Effekte mit unterschiedlichen τ_i auf, so läßt das einen direkten Schluß auf die Zuordnung der Effekte zu. Mehrere Effekte sind für diesen Fall nur dann beobachtbar, wenn die Reihenfolge der Schritte i in Richtung des Reaktionsfortganges so angeordnet ist, daß jeweils $\tau_{i-1} < \tau_i < \tau_{i+1}$ ist:

$$A + B \xrightarrow{i-1} C \xrightarrow{i} D \xrightarrow{i+1} E \,.$$

Bei Mischung einer Beryllium-Nitrat- mit einer Säurelösung muß also in (VI,1) der Schritt für $1/\tau_K$ links von dem für $1/\tau_L$ liegen.

4. Die beobachtbaren Effekte sind immer trennbar. Am Beispiel von Be-Oxalat und Be-Malonat ist das durch Auftragen der Signalamplitude gegen $\log c_H$ in den Abbildungen 11 und 12 dargestellt. Durch geeignetes Einstellen des pH gelingt es, nur eine Relaxation sichtbar zu machen. Die Pfeile deuten an, welcher pH-Wert zur Untersuchung des isolierten Effektes gewählt wurde. Die Untersuchung über den verfügbaren pH-Bereich wurde mit dem stopped-flow - Verfahren durchgeführt. Dazu ist aber zu sagen, daß diese Methode

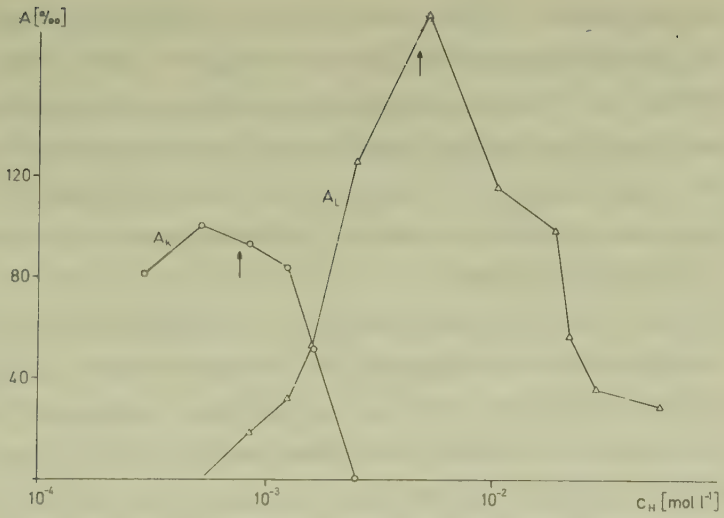


Abb. 11: Stopped-flow - Amplituden A_K und A_L für den schnellen und den langsamen Effekt bei der inner-sphere - Komplexbildung von Beryllium-Oxalat in Abhängigkeit von c_H, c_t = 0,01 mol l^{-1}, T = 25°C

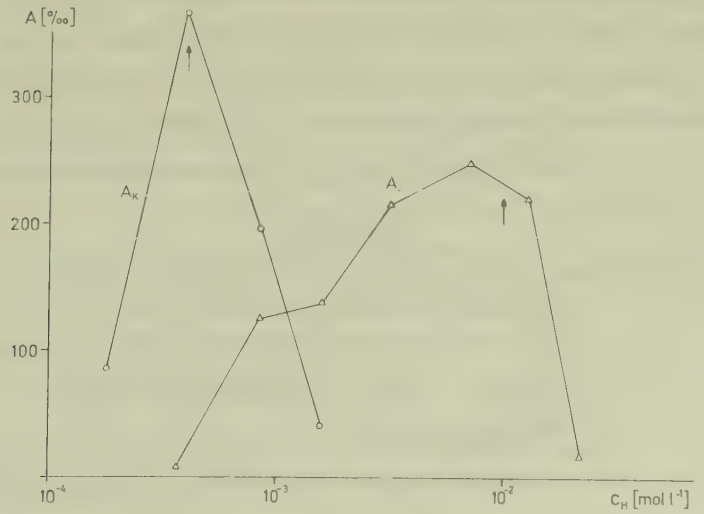


Abb. 12: Stopped-flow - Amplituden A_K und A_L von Beryllium-Malonat analog Abb. 11

in dem Bereich, in dem beide Effekte meßbare Amplitude haben, dem Drucksprung-Verfahren insbesondere bei der Auswertung der schnelleren Relaxation unterlegen ist, weil nur im Drucksprung-Verfahren experimentell eine Möglichkeit gegeben ist, die Amplitude der schnellen Relaxation gegenüber der der langsamen zu optimieren, wie das in Kap. II beschrieben wurde.

Die folgende Interpretation der Tatsache, daß der langsame Effekt bei niedrigerem pH sichtbar wird als der schnelle, ist jedoch mit Hilfe der stopped-flow-Messungen leichter. Nach (VI,1) läuft die Bildung des bidentalen innersphere-Komplexes $\overset{\frown}{\underset{\smile}{BeL}}$ (2) von links nach rechts immer über den monodentalen Komplex $\underset{\smile}{BeLH^+}$ (1) ab. Je niedriger der pH, desto weiter ist das Gleichgewicht $\underset{\smile}{BeLH^+} \rightleftharpoons \overset{\frown}{\underset{\smile}{BeL}} + H^+$ zugunsten des monodentalen Komplexes verschoben. Der naheliegende Schluß, daß deswegen die Amplitude A_K ihr Maximum bei niedrigerem pH als die Amplitude A_L haben müßte, ist jedoch falsch. Dazu seien die auf die Ionenstärke I = 0 extrapolierten Beweglichkeiten der beteiligten und ähnlicher Ionen in Tabelle IV betrachtet. Die Beweglichkeiten der ein-

Tabelle IV

Ionenbeweglichkeiten [in $cm^2\ \Omega^{-1}$] für $I \rightarrow 0$ [Ref. 36]

H^+	349,8	$Acetat^-$	40,9
$1/2\ Be^{2+}$	45	$1/2\ SO_4^{2-}$	80,0
$N(CH_3)_4^+$	44,9		

fach geladenen Ionen und des 1/2 Be^{2+} sind praktisch gleich. Sie seien auf 1 normiert, nur das Wasserstoffion hat nach dieser Normierung die Beweglichkeit 7. Die Konzentrationen der zweifach geladenen Anionen sind vernachlässigbar klein.

Mit den Reaktionsschritten (+) + (-) → (o) → (1) ist nun in der Sprechweise der benutzten Normierung eine Beweglichkeits-, also Leitfähigkeitsabnahme von 2 Einheiten verbunden. Im Schritt (1) → (2) werden jedoch Wasserstoffionen freigesetzt, die eine Leitfähigkeitszunahme von 6 Einheiten bedeuten. Eine Leitfähigkeitsdetektion sorgt also dafür, daß bevorzugt der letzte Schritt der Komplexbildung beobachtet wird, so daß dessen starke Leitfähigkeitsänderung die Amplitude des vorausgehenden Schrittes vollständig überdeckt, obwohl dieser immer durchlaufen werden muß. Bei höherem pH ist das Säuregleichgewicht nun so eingestellt, daß genügend Säure einfach dissoziiert ist, um das beim Komplexbildungsschritt (1) → (2) freigesetzte Wasserstoffion diffusionskontrolliert wegzufangen. Bei diesen Gleichgewichtsverhältnissen steht einer Leitfähigkeitsänderung von zwei Einheiten im Schritt (+) + (-) → (o) → (1) eine solche von einer Einheit im Schritt (1) → (2) gegenüber, was wiederum den letzten Schritt unbeobachtbar machen kann. Das delikate Zusammenspiel von Ionenbeweglichkeiten und Gleichgewichtsdaten sorgt für Lage und Höhe der Maxima in den Abbn 11 und 12.

Qualitativ stimmen damit die Beobachtungen 1. bis 4. mit dem vorgeschlagenen Mechanismus (VI,1) überein.

b) Mathematische Behandlung des Modells und Verarbeitung der experimentellen Daten

Zur Zuordnung der Geschwindigkeitskonstanten sei das Schema (VI,1) noch einmal angegeben, wobei L^{2-}, dessen Konzentration aufgrund des verwendeten pH-Bereichs klein ist, fortgelassen wird.

$$\begin{array}{ccccccc} (+) & & (o) & & (1) & & (2) \\ Be^{2+} + LH^- & \overset{K_o}{\rightleftharpoons} & Be\,aq\,LH^+ & \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} & BeLH^+ & \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} & BeL + H^+ \\ \Big\downarrow \pm H^+ & & & & & & \Big\downarrow \pm LH^- \\ LH_2 & & & & & & LH_2 \\ (s) & & & & & & \end{array} \qquad \text{(VI,2)}$$

Da die Zeitkonstanten τ_K und τ_L nur um einen Faktor 5 bis 10 voneinander getrennt sind, müssen die beiden Effekte gekoppelt behandelt werden. Für die Reaktionsgeschwindigkeiten ergibt sich folgendes Gleichungssystem

$$\frac{d(c_+ + c_o)}{dt} = -k_1 c_o + k_1' c_1 ,$$

$$\frac{dc_2}{dt} = k_2 c_1 - k_2' c_2 c_H .$$

Nach der Variation dieser Gleichungen in den Konzentrationen ergibt sich

$$\frac{dx_+}{dt} + \frac{dx_o}{dt} = -k_1 x_o + k_1' x_1 , \qquad \text{(VI,3a)}$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 x_1 - k_2' c_2 x_H - k_2' c_H x_2 . \qquad \text{(VI,3b)}$$

Der Übersichtlichkeit der Darstellung halber soll zunächst das Säuregleichgewicht in (VI,2) ignoriert werden. Die mathematische Behandlung ändert sich damit nicht im Prinzip. Die in der Wirklichkeit nicht vernachlässigbare Säurekonzentration und ihr Einfluß auf die Konzentrationsvariationen kommt am Ende dann nur in Korrekturtermen zum Ausdruck. In der gesamten Behandlung wurden allerdings Aktivitätskorrekturen vernachlässigt, um die Ausdrücke nicht noch unübersichtlicher zu machen. Die durch Signalüberlagerung und Signalgröße geringe Meßgenauigkeit rechtfertigt hier die in der Behandlung von Kapitel V unzulässige Auslassung.

Analog zu Kapitel V liefert die Massenbilanz in Beryllium

$$x_+ + x_o + x_1 + x_2 = 0 \; ; \qquad \text{(VI,4a)}$$

aus der Stöchiometrie ergibt sich

$$x_+ = x_- \qquad \text{(VI,4b)}$$

und

$$x_H = x_2 \; , \qquad \text{(VI,4c)}$$

und aus der Stabilitätskonstante K_o erhält man

$$\frac{x_o}{c_o} - \frac{x_+}{c_+} - \frac{x_-}{c_-} = 0 \; . \qquad \text{(VI,4d)}$$

Mit diesen vier Gleichungen läßt sich das Differentialgleichungssystem (VI,3) umschreiben zu

$$\frac{dx_o}{dt} = -k_1' \left[1 + K_1 \frac{K_o (c_+ + c_-)}{1+K_o (c_+ + c_-)} \right] x_o - k_1' \frac{K_o (c_+ + c_-)}{1+K_o (c_+ + c_-)} x_2 \; , \qquad \text{(VI,5a)}$$

$$\frac{dx_2}{dt} = -k_2 \frac{1+K_o (c_+ + c_-)}{K_o (c_+ + c_-)} x_o - \left[k_2 + k_2' (c_2 + c_H) \right] x_2 \; . \qquad \text{(VI,5b)}$$

Man erkennt sofort das Element (V,11) wieder, das auch in dieser Betrachtung zweier gekoppelter Effekte in die Beschreibung der Bildung des monodentalen inner-sphere - Komplexes eingeht.

Zur Vereinfachung werden in (VI,5) noch in der Koeffizientenmatrix vier Substitutionen vorgenommen, so daß (VI,5) sich schreiben läßt als

$$\frac{dx_o}{dt} = a_{oo}x_o + a_{o2}x_2 \,, \qquad \text{(VI,6a)}$$

$$\frac{dx_2}{dt} = a_{2o}x_o + a_{22}x_2 \,. \qquad \text{(VI,6b)}$$

Durch geeignete Transformation läßt sich dieses Differentialgleichungssystem der Funktionen x_j in ein solches von Funktionen

$$y_i = b_{i,o}x_o + b_{i,2}x_2 \qquad \text{(VI,7)}$$

umformen, wobei die $b_{i,j}$ so eingerichtet werden können, daß $b_{i,2} = 1$. Für die y_i soll dann gelten:

$$\frac{dy_K}{dt} = -\frac{1}{\tau_K}y_K \,, \qquad \text{(VI,8a)}$$

$$\frac{dy_L}{dt} = -\frac{1}{\tau_L}y_L \,. \qquad \text{(VI,8b)}$$

Durch Einsetzen der Substitutionen in (VI,8) erhält man als Bestimmungsgleichung für die $1/\tau_i$ und die $b_{i,o}$

$$\frac{1}{\tau_i}(b_{i,o}x_o + x_2) + b_{i,o}(a_{oo}x_o + a_{o2}x_2) + a_{2o}x_o + a_{22}x_2 = 0 \,.$$

Die Koeffizienten der x_o und x_2 müssen einzeln verschwinden, so

daß für die hier einzig interessanten $1/\tau_i$ gilt

$$\frac{1}{\tau_{K/L}} = \frac{1}{2}\left[-a_{oo} - a_{22} \pm (-a_{oo} - a_{22})\sqrt{1 - \frac{4(a_{oo}a_{22} - a_{o2}a_{2o})}{(-a_{oo} - a_{22})^2}}\right] . \quad (VI,9)$$

Mit dieser Gleichung wurden alle Messungen ausgewertet. Zur Interpretation dieses Ausdrucks ist es sinnvoll, die Wurzel in Reihe zu entwickeln. Dazu muß

$$\frac{4(a_{oo}a_{22} - a_{o2}a_{2o})}{(-a_{oo} - a_{22})^2} \ll 1$$

sein, was für nicht zu große Konzentrationen in der Regel der Fall ist. (VI,9) wird damit zu

$$\frac{1}{\tau_L} = \frac{a_{oo}a_{22} - a_{o2}a_{2o}}{-a_{oo} - a_{22}} \quad (VI,10a)$$

und

$$\frac{1}{\tau_K} = -a_{oo} - a_{22} - \frac{1}{\tau_L} . \quad (VI,10b)$$

Was geschieht nun für kleine Konzentrationen, wenn außerdem vorausgesetzt wird, daß

$$k_2,\ k_2'c_i \ll k_1c_i,\ k_1'$$

sein soll? Diese Bedingung ist im Beispiel der Berylliumchelatbildung nicht gegeben. Zur Diskussion von (VI,10) sei sie aber angenommen. Es gilt dann nämlich

$$\frac{1}{\tau_L} \rightarrow k_2'(c_2 + c_H) + k_2K_oK_1(c_+ + c_-) \quad \text{mit} \lim_{c_t \rightarrow 0} \frac{1}{\tau_L} = 0$$

und

$$\frac{1}{\tau_K} \rightarrow k_1 K_o (c_+ + c_-) + k_1' \qquad \text{mit} \lim_{c_t \rightarrow 0} \frac{1}{\tau_K} = k_1' \ .$$

Für kleine Konzentrationen verhält sich der Ausdruck für $1/\tau_K$ mit berücksichtigter Kopplung also genau so wie der ohne Kopplung in Gl. (V,11) mit dem gleichen Grenzwert. Ohne den Ausdruck für $1/\tau_L$ ohne Kopplung an ein vergleichbar schnell, aber doch schneller einstellbares Gleichgewicht herzuleiten, kann für $1/\tau_L$ dasselbe wie für $1/\tau_K$ ausgesagt werden.

Bei solcher Kopplung ist es also möglich, das Reaktionsschema für kleine Konzentrationen so zu behandeln, als lägen zwei voneinander unabhängige Relaxationen vor; dagegen muß bei höheren Konzentrationen die Kopplung vollständig berücksichtigt werden.

Im Prinzip gibt Gl. (VI,9) mit den vorausgegangenen Substitutionen das Verhalten von $1/\tau_K$ und $1/\tau_L$ in Abhängigkeit von der Konzentration richtig an. Es müssen jedoch noch die Korrekturterme eingefügt werden, für die das bislang ignorierte Säuregleichgewicht verantwortlich ist. Das Gleichungssystem (VI,4) muß nun noch um eine Gleichung erweitert werden, die vom Säuregleichgewicht geliefert wird:

$$\frac{x_s}{c_s} - \frac{x_-}{c_-} - \frac{x_H}{c_H} = 0 \ . \qquad \text{(VI,4e)}$$

Damit werden (VI,4b und c) ungültig, sie lauten jetzt (als Massenbilanz für den Liganden):

$$x_s + x_- + x_o + x_1 + x_2 = 0 \qquad \text{(VI,4b')}$$

und (als Massenbilanz für die Wasserstoffionen):

$$2x_s + x_- + x_o + x_1 + x_H = 0 \,. \qquad \text{(VI,4c')}$$

Ohne die Herleitung im einzelnen aufzuführen, seien nun die Substitutionen der Größen, die in (VI,9) eingehen, angegeben:

$$a_{oo} = -(C_{oo} - B\,C_{2o}), \qquad a_{o2} = -(C_{o2} - B\,C_{22}),$$

$$a_{2o} = -C_{2o}, \qquad a_{22} = -C_{22}.$$

Darin sind

$$B = \frac{K_o c_+}{\alpha + K_o(\beta c_+ + \alpha c_-)},$$

$$C_{oo} = k_1'\left[1 + K_1 \frac{K_o(\beta c_+ + \alpha c_-)}{\alpha + K_o(\beta c_+ + \alpha c_-)}\right],$$

$$C_{o2} = k_1' \cdot \frac{K_o\left(c_+(1+\beta) + \alpha c_-\right)}{\alpha + K_o(\beta c_+ + \alpha c_-)},$$

$$C_{2o} = k_2 \frac{\alpha + K_o(\beta c_+ + \alpha c_-)}{K_o(\beta c_+ + \alpha c_-)} + k_2' \frac{c_2}{K_o\left(c_+ - (c_+ + c_-)\gamma\right)},$$

$$C_{22} = k_2\left(1 + \frac{c_+}{\beta c_+ + \alpha c_-}\right) + k_2'\left[c_H + c_2 \frac{c_+ - (c_+ + c_-)\,\delta}{c_+ - (c_+ + c_-)\,\gamma}\right].$$

Hierin sind noch als Substitutionen enthalten

$$\alpha = 1 + \frac{c_H}{c_s} + \frac{c_H}{c_-}, \qquad \beta = a - \frac{c_H}{c_-},$$

$$\gamma = \alpha \frac{c_-}{c_H}, \qquad \delta = \gamma - \frac{c_-}{c_H}.$$

In den C_{ij} erkennt man sofort die Koeffizienten der Gleichungen

(VI,5), mit zahlreichen Korrekturtermen versehen, wieder.

In $1/\tau_K$ und $1/\tau_L$ (VI,9) sind fünf Konstanten als Parameter enthalten: $K_o(p)$, $k_1'(j)$, $k_1(l) = k_1'K_1$, $k_2'(m)$ und $k_2(n) = k_2'K_2$. Hinsichtlich dieser Parameter ist nun das Minimum der relativen Standardabweichung

$$\Delta_{pjlmn} = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum\left(1-\frac{\tau_i^{gem}}{\tau_i^{ber}}\right)^2} \qquad (VI,11)$$

zu suchen. Durch Abschätzen von K_o mit der FUOSSschen Näherung (IV,1) wird die Zahl der Parameter auf vier reduziert. Da das Aufsuchen des Minimums von (VI,11) durch Ableiten der $1/\tau_i$ nach den Parametern k_1, k_1', k_2, k_2' bzw. k_1', K_1, k_2', K_2 aufgrund der komplizierten Ableitung mühsam ist, wurde mit Hilfe eines FORTRAN V-Programms ein vierdimensionales Raster entworfen, in dem jede Dimension einem Parameter entspricht. In vorgegebenen Grenzen wurde jeder Parameter einzeln in ebenfalls vorgegebenen Intervallen variiert. Jedem Parameterquadrupel entspricht dann ein Rasterpunkt mit einem zu minimierenden Δ_{jlmn}. Durch Verengung der Grenzen und Verfeinerung des Rasters um das Parameterquadrupel, für das Δ_{jlmn} minimal bestimmt wurde, erhält man schließlich den besten Satz von Parametern. Entscheidend für den Erfolg dieses Verfahrens ist es, daß anfangs die Grenzen für die einzelnen Parameter weit genug gewählt werden und daß anschließend die Verengung der Grenzen nicht in zu großen Schritten erfolgt, um das Abgleiten in relative Minima zu verhindern.

c) Auswertung

Für die Oxalsäure liegen die beiden pK bei $pK_1 = 1{,}23$ und

pK_2 = 4,19. Aus Abb. 11 geht hervor, daß die beiden beobachtbaren Effekte bei den pH-Werten pH = 2,35 für den langsamen und pH = 3,1 für den schnellen Effekt gut trennbar sind. Bei einer geschlossenen Behandlung des Modells nach Abschnitt VI,b sind in den Gleichgewichtskonzentrationen also sowohl H_2-Oxalat als auch Oxalat^{2-} zu berücksichtigen, wenn man bei den angegebenen pH-Werten die Konzentrationsabhängigkeit der $1/\tau_i$ bestimmt. Die Anpassung von Gl. (VI,9) an die Meßwerte bestätigt das Modell (VI,1) gut (siehe Abbn 13 und 14). Es wäre denkbar, daß bei pH =

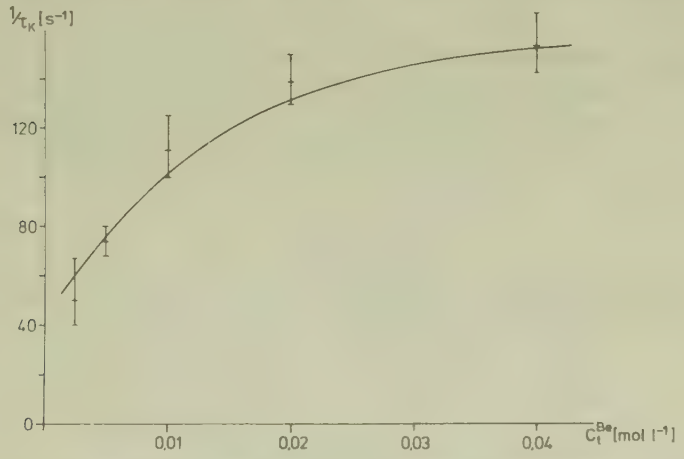


Abb. 13: Schneller Effekt beim Beryllium-Oxalat: $1/\tau_K$ gegen c_t^{Be}, gemessen mit der stopped-flow - Technik bei pH = 3,1 und T = 25°C. Anpassung mit Gl. (VI,9) und den in Abschnitt VI,b angegebenen Substitutionen

3,1 schon eine sichtbare Komplexierung zwischen Be^{2+} und Oxalat^{2-} auftritt. Sie kann jedoch ausgeschlossen werden, weil sie nach einem anderen Mechanismus ablaufen müßte und somit nicht mit (VI,9) anzupassen wäre (s.u.). Die in Tabelle V angegebenen

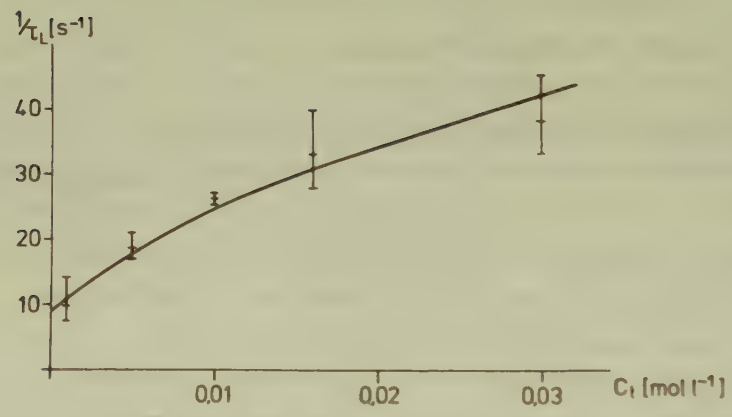


Abb. 14: Langsamer Effekt beim Beryllium-Oxalat: $1/\tau_L$ gegen c_t, gemessen mit der Drucksprung-Technik bei pH = 2,35 und T = 25°C. Anpassung mit Gl. (VI,9) und den in Abschnitt VI,b angegebenen Substitutionen

Tabelle V

Kinetische und Gleichgewichtsdaten für Be-Oxalat

K_o	=	(10 ± 5)	$l\ mol^{-1}$
K_1	=	17 ± 2	
K_2	=	$(1 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-3}$	$mol\ l^{-1}$
k_1	=	(170 ± 20)	s^{-1}
k_1'	=	(10 ± 1)	s^{-1}
k_2	=	(20 ± 2)	s^{-1}
k_2'	=	$(2 \pm 0{,}2) \cdot 10^4$	$l\ mol^{-1}\ s^{-1}$

Parameter wurden mit einer relativen Standardabweichung von Δ = 0,0030 zur Anpassung an die Drucksprung- (langsamer Effekt) und stopped-flow - (schneller Effekt) - Meßwerte $1/\tau_i$ benutzt.

Beim Be-Malonat wurden für die Konzentrationsabhängigkeit der $1/\tau_i$ die mit Abb. 12 begründeten pH-Werte, pH = 2,0 für den langsamen und pH = 3,4 für den schnellen Effekt, verwendet. Die Malonsäure ist zwar schwächer dissoziiert als die Oxalsäure, sie ist aber der bessere Komplexbildner, so daß die Messungen mit pH = 2,0 weit unterhalb vom pK_1 = 2,83 durchgeführt werden konnten. Die Anpassung der Gl. (VI,9) an die stopped-flow - Meßwerte erfolgte mit einer minimalen relativen Standardabweichung von Δ = 0,007, siehe Abbn 15 und 16. Die Anpassungsparameter sind in Tabelle VI enthalten.

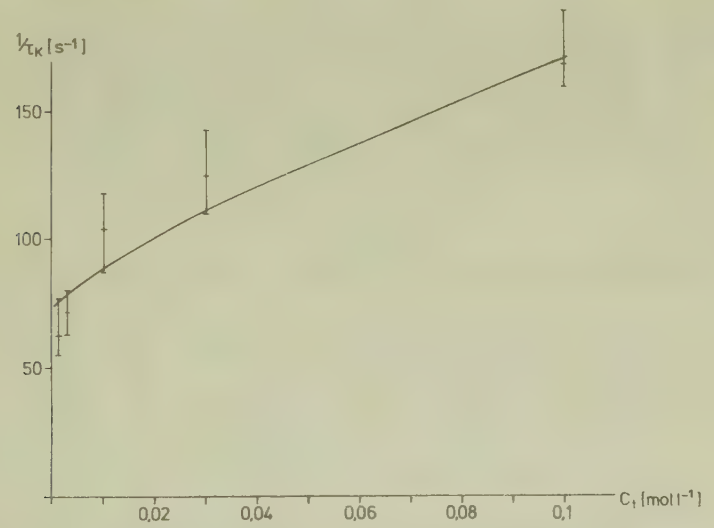


Abb. 15: Schneller Effekt beim Beryllium-Malonat: $1/\tau_K$ gegen c_t, gemessen mit der stopped-flow - Technik bei pH = 3,4 und T = 25°C. Anpassung mit Gl. (VI,9) und den in Abschnitt VIb angegebenen Substitutionen

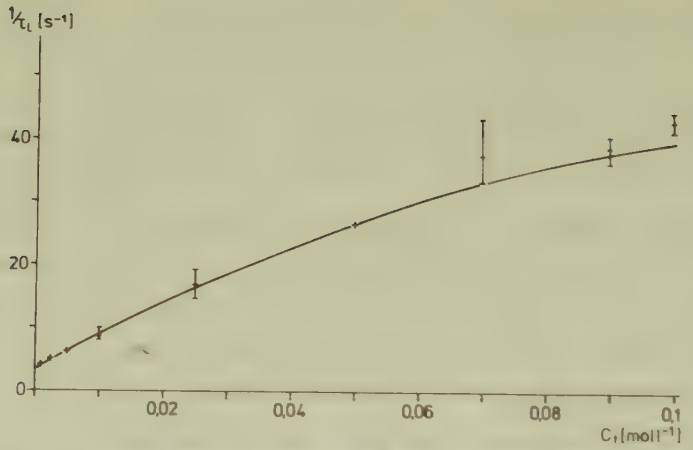


Abb. 16: Langsamer Effekt beim Beryllium-Malonat: $1/\tau_L$ gegen c_t, gemessen mit der stopped-flow - Technik bei pH = 2,0 und T = 25°C. Anpassung mit Gl. (VI,9) und den in Abschnitt VI b angegebenen Substitutionen

Tabelle VI

Kinetische und Gleichgewichtsdaten für Be-Malonat

K_o	=	(10 ± 5)	$l\,mol^{-1}$
K_1	=	18 ± 2	
K_2	=	$(2{,}2 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-2}$	$mol\,l^{-1}$
k_1	=	(216 ± 20)	s^{-1}
k_1'	=	(12 ± 1)	s^{-1}
k_2	=	(62 ± 5)	s^{-1}
k_2'	=	$(2{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{3}$	$l\,mol^{-1}\,s^{-1}$

Mit diesen Daten wurde die c_H-Abhängigkeit von $1/\tau_L$ berechnet. In die in Abb. 17 wiedergegebenen Meßdaten gehen die Ungenauigkeiten der pH-Messungen voll ein. Diese Abbildung kann deswe-

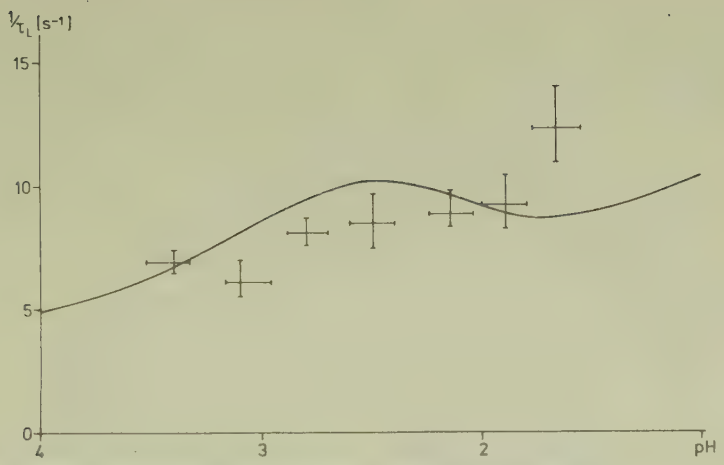


Abb. 17: Langsamer Effekt beim Beryllium-Malonat: $1/\tau_L$ gegen pH, gemessen mit der stopped-flow-Technik bei c_t = 0,01 mol l^{-1} und T = 25°C. Anpassung mit Gl. (VI,9) und den in Abschnitt VIb angegebenen Substitutionen

wegen nur zeigen, daß die bestimmten Größenordnungen von $1/\tau_L$ richtig sind.

Die Bernsteinsäure dissoziiert mit pK_1 = 4,16 relativ schwach. Nach dem in Abschnitt VIa,4 ausgeführten Gedanken ist bei niedrigem pH der langsame Effekt sichtbar, weil das Proton den Hauptanteil an der Leitfähigkeitsänderung liefert. Bei höherem pH wird das bei der Komplexbildung frei gesetzte Proton jedoch von der dissoziierten Säure wieder weggefangen, so daß der schnelle Schritt sichtbar wird. Da nun von der Bernsteinsäure nicht genügend freie HSuccinat$^-$-Moleküle vorliegen, um die Protonen in hinreichender Menge wegzufangen, wird der schnelle Effekt im pH-Bereich pH < 4 gar nicht sichtbar. Die Kurven $1/\tau$ gegen die Konzentration in den Abbn 18 und 19, die mit der Druck-

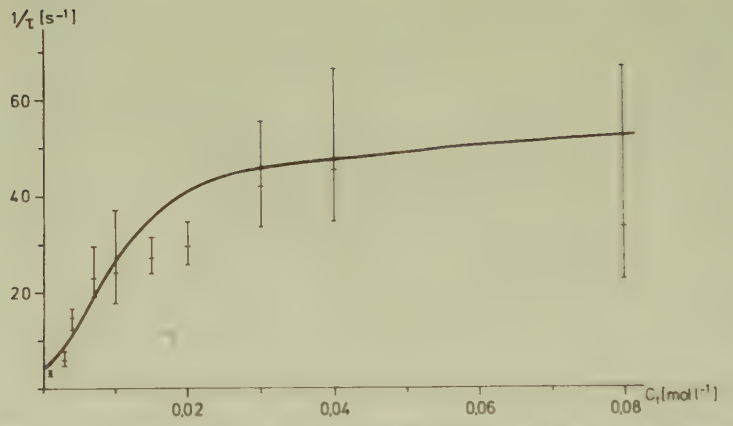


Abb. 18: Einziger (langsamer) Effekt beim Beryllium-Succinat: $1/\tau$ gegen c_t, gemessen mit der Drucksprung-Technik bei pH = 3,0 und T = 25°C. Anpassung mit Gl. (VI,9) und den in Abschnitt VIb angegebenen Substitutionen

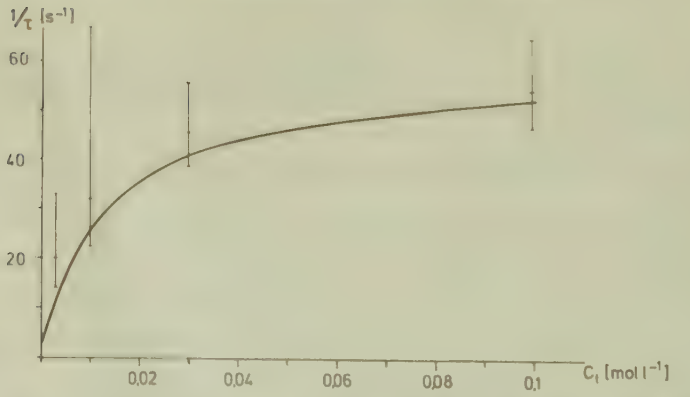


Abb. 19: Einziger (langsamer) Effekt beim Beryllium-Succinat: $1/\tau$ gegen c_t, gemessen mit der Drucksprung-Technik bei pH = 3,75 und T = 25°C. Anpassung mit Gl. (VI,9) und den in Abschnitt VIb angegebenen Substitutionen

sprung-Methode gemessen wurden, gehören also zum gleichen Effekt und zur gleichen Anpassung mit der relativen Standardabweichung $\Delta = 0{,}02$. Die Anpassungsparameter sind in Tabelle VII aufgeführt.

Tabelle VII

Kinetische und Gleichgewichtsdaten für Be-Succinat

K_o	=	(10 ± 5)	$l\,mol^{-1}$
K_1	=	30 ± 10	
K_2	=	$(2 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-3}$	$mol\,l^{-1}$
k_1	=	(390 ± 150)	s^{-1}
k_1'	=	(13 ± 1)	s^{-1}
k_2	=	(20 ± 10)	s^{-1}
k_2'	=	$(1 \pm 0{,}5) \cdot 10^{4}$	$l\,mol^{-1}\,s^{-1}$

Letztlich sei noch die Be-Maleat - Komplexbildung zitiert [37]. Mit $pK_1 = 1{,}83$ ist die Maleinsäure in der ersten Stufe eine starke Säure. Sie zeigt deswegen auch beide Effekte. In [37] wurde jedoch nur der langsame Effekt, insbesondere unter Berücksichtigung des pH-Einflusses, mit der Drucksprung-Methode untersucht. In Tabelle VIII sind deswegen auch nur die kinetischen Daten für den zweiten Schritt aufgeführt, wogegen natürlich die Stabilitätsdaten für alle beteiligten Spezies erhalten werden.

Tabelle VIII

Kinetische und Gleichgewichtsdaten für Be-Maleat

K_o	=	(10 ± 5)	$l\,mol^{-1}$
K_1	=	30 ± 10	
K_2	=	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$mol\,l^{-1}$
k_2	=	$(1{,}8 \pm 0{,}5)$	s^{-1}
k_2'	=	$(6 \pm 2) \cdot 10^{3}$	$l\,mol^{-1}\,s^{-1}$

VII. DISKUSSION

Im Zusammenhang mit der kinetischen Untersuchung von Chelatkomplexbildungen werden in der Literatur häufig zwei Grenzfälle diskutiert:

1. Geschwindigkeitsbestimmend für die Komplexbildung ist das Ausscheiden des ersten Wassermoleküls aus der Hydrathülle des Metallions. Der Ringschluß erfolgt vergleichsweise schnell, da nach dem Ausscheiden des ersten Wassermoleküls aus der inneren Koordinationssphäre die verbleibenden Wassermoleküle labilisiert sind und bei zweizähnigen Liganden die zweite Bindungsstelle eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich des Kations hat:

$$M^{m+} + L^{n-} \overset{K_o}{\rightleftharpoons} M^{m+}aqL^{n-} \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \overset{\frown}{ML}^{(m-n)+} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \overset{\frown}{ML}^{(m-n)+} \qquad \text{(VII,1)}$$

(Das Symbol $\rightleftharpoons$ deutet ein schnell eingestelltes Gleichgewicht an, $\rightleftharpoons$ ein langsam eingestelltes.) Für diesen Mechanismus gilt

$$\frac{1}{\tau} = k_1 \frac{K_o (c_+ + c_-)}{1 + K_o (c_+ + c_-)} + k_1' \frac{1}{1 + K_2} . \qquad \text{(VI,2)}$$

Dieser Ausdruck ist im wesentlichen identisch mit (V,11), dem für die Komplexbildung mit einzähnigen Liganden, nur die rückwärtige Geschwindigkeitskonstante ist mit einem anderen Faktor versehen.

2. Der Ringschluß ist aus sterischen Gründen geschwindigkeitsbestimmend oder deswegen, weil die zweite Bindungs-

stelle des Liganden protoniert ist. Statt (VII,1) ist nun zu schreiben:

$$M^{m+} + L^{n-} \overset{K_o}{\rightleftharpoons} M^{m+}aqL^{n-} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \underset{\cup}{ML}^{(m-n)+} \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \underset{\cup}{\overset{\frown}{ML}}^{(m-n)+} \qquad \text{(VII,3)}$$

bzw.

$$M^{m+} + LH^{(n-1)-} \overset{K_o}{\rightleftharpoons} M^{m+}aqLH^{(n-1)-} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \underset{\cup}{MLH}^{(m+1-n)+} \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \underset{\cup}{\overset{\frown}{ML}}^{(m-n)+} + H^+ \qquad \text{(VII,4)}$$

Für die Komplexbildung mit dem unprotonierten Liganden gilt nun

$$\frac{1}{\tau} = k_2 \frac{K_o K_1 (c_+ + c_-)}{1 + K_o (1 + K_1)(c_+ + c_-)} + k_2' \qquad \text{(VII,5)}$$

und für den protonierten, dessen Wasserstoffion mit dem Ringschluß abdissoziiert,

$$\frac{1}{\tau} = k_2 \frac{K_o K_1 (c_+ + c_-)}{1 + K_o (1 + K_1)(c_+ + c_-)} + k_2' (c_2 + c_H) \,. \qquad \text{(VII,6)}$$

Der Vergleich zwischen (VII,2) und (VII,5) überrascht. Es ist demnach nämlich nicht möglich, aus kinetischen Daten allein zu entscheiden, die Einstellung welchen Gleichgewichts man beobachtet, die Reaktionsfolge (VII,1) oder (VII,3). Nur Analogieschlüsse mit Hilfe einzähniger Liganden können durch die Größenordnung von $1/\tau$ Auskunft über den Mechanismus geben.

Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen (als Beispiel Nickelkomplexe in [40-43]) scheinen die Verhältnisse bei monoprotonierten Liganden einfacher zu sein. Es liegt bislang kein Hinweis dafür vor, daß solche Liganden den Ringschluß schneller vollziehen als die Bildung des monodentalen inner-sphere - Komplexes. Offenbar reicht die durch die Protonierung der zweiten reaktiven Gruppe im Liganden reduzierte elektrostatische Anziehung zwischen Kation und freiem Ende des Liganden nicht zur schnellen Ausbildung einer Bindung aus. Der Ringschluß ist bei solchen Liganden also geschwindigkeitsbestimmend, bzw. vergleichbar mit der Bildungsgeschwindigkeit des monodentalen Komplexes, wobei es keine Rolle spielt, ob die Azidität der funktionellen Gruppe ausreicht, das Proton im Ringschlußprozeß abzuspalten.

Chelatkomplexbildungen wurden kinetisch bislang vorwiegend an Übergangsmetallen beobachtet, die kaum einer Hydrolyse unterworfen sind. In den meisten dieser Arbeiten wurde der pH deswegen so gewählt, daß der Ligand unprotoniert vorlag. Als Beispiel seien Nickelkomplexe der Dicarbonsäuren herausgegriffen. Eingehende Untersuchungen wurden in den Gruppen von YASUNAGA [38] und CAVASINO [39] vorgenommen, die übereinstimmend zu dem Schluß kommen, daß diese Komplexbildung nach (VII,1) abläuft. In diesen Arbeiten wurde außerdem angenommen, daß die Zwischenprodukte, outer-sphere - und monodentaler inner-sphere - Komplex, in stationären Konzentrationen vorliegen. Diese Annahme ist zumindest für Berylliumkomplexe nicht zutreffend [61].

Nickelkomplexe, bei denen der Ligand über eine unprotonierte Carboxylgruppe und eine Hydroxygruppe bindet, reagieren dagegen nach Schema (VII,3), indem die Bindung zuerst über die

Carboxylgruppe und im zweiten Schritt über die Hydroxygruppe hergestellt wird. Untersucht wurden die Liganden Milchsäure [40], Glykolsäure [41], α- und ß-Hydroxyglutarsäure [42] und eine Reihe anderer Säuren in [43]. Da aber auch in diesen Arbeiten die Stationaritätsbedingung für den outer-sphere - und den monodentalen inner-sphere - Komplex als gültig angenommen wird, sind die Vergleichsmöglichkeiten mit den Berylliumchelaten eingeschränkt. Zu einer anders lautenden Interpretation für die Dicarbonsäuren kommt HOFFMANN [44], der beim Nickel-Malonat zwei Effekte beobachtet und sie mit dem Formalismus für gekoppelte Gleichgewichte behandelt. Er deutet den schnelleren der Effekte als Bildung des monodentalen inner-sphere - Komplexes und ordnet den langsameren dem Ringschluß zu und steht damit im Einklang mit den vorliegenden Interpretationen für Be^{2+}.

Die einzige eingehende kinetische Untersuchung von Be^{2+}-Chelaten wurde von PEARSON und MOORE [45] durchgeführt. Sie beobachteten die Dissoziation des Be-Acetylacetonat-Ringkomplexes in einem stopped-flow - Experiment und geben die Ringöffnung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an, wobei mit der Ringöffnung die Rekombination des deprotonierten Acetylacetonats mit einem Proton verbunden ist. Die Autoren haben keinen schnellen Reaktionsprozeß beobachtet. Für die Ringöffnung geben sie als Geschwindigkeitskonstante $k_R' = 6{,}5\ s^{-1}$ an.

Wie stehen die Untersuchungen von Kapitel VI nun im Zusammenhang mit bereits bekannten kinetischen Daten für Berylliumkomplexe? Das gleichartige Verhalten der Gln (V,11) und (VI,10b) bei kleinen Konzentrationen sowie die Anpassung über den ganzen Konzentrationsbereich bei Be-Oxalat und Be-Malonat nach Gl.

(VI,9) für $1/\tau_K$ bestätigt die Annahme, daß der schnelle Effekt bei diesen Chelatkomplexbildungen der Ausbildung der Bindung zum monodentalen inner-sphere - Komplex zuzuordnen ist. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_1' und die Stabilitätskonstanten K_1 und K_o sind für die untersuchten monodentalen Komplexe der Chelatbildner (zusammen mit den in Tab. VII angegebenen Daten der einzähnigen Komplexe) in Tabelle IX aufgeführt.

Tabelle IX

Kinetische und Gleichgewichtsdaten für die Bildung monodentaler Berylliumkomplexe

	K_o [l mol^{-1}]	K_1	k_1 [s^{-1}]	k_1' [s^{-1}]
BeF^+	5,6	$6,9 \cdot 10^4$	473	$6,9 \cdot 10^{-3}$
Be-Formiat$^+$	24,4	3.1	174	56
Be-Oxalat H^+	10	17	170	10
Be-Malonat H^+	10	18	216	12
Be-Succinat H^+	10	30	390	13
Be-Fumarat	100	15	~ 750	~ 50
$BeSO_4$	100	0,65	185	285
$BeFe(CN)_6^-$	700	0,1	300	$3 \cdot 10^3$

Bedenkt man die großen Fehler der Bildungskonstante k_1, die in den vorherigen Tabellen angegeben sind, so ist, abgesehen von BeF^+ und Be-Fumarat, kein signifikanter Unterschied für die einzelnen Komplexe zu erkennen. Geht man davon aus, daß die Stabilität eines Komplexes im wesentlichen durch die Geschwindigkeit seiner Dissoziation gekennzeichnet ist, so ist hier die Variation von k_1' tatsächlich markant. Unter der Voraussetzung, daß

k_1 unabhängig vom verwendeten Liganden ist, sollte, da $k_1' = k_1/K_1$, die Auftragung $\log k_1'$ gegen $\log K_1$ eine Gerade mit der Steigung -1 ergeben. Abb. 20 zeigt, daß diese Beziehung recht gut erfüllt ist.

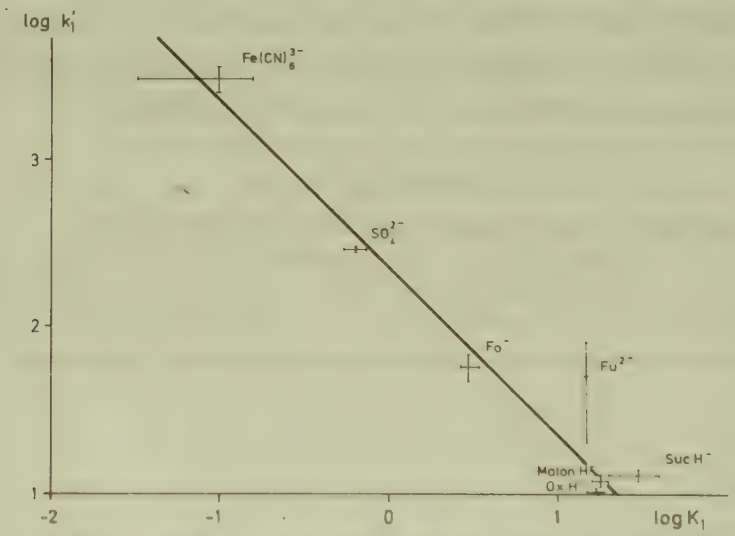


Abb. 20: $\log k_1'$ gegen $\log K_1$ für Berylliumkomplexe mit einzähnigen Liganden. Fo = Formiat, Fu = Fumarat, Ox = Oxalat, Malon = Malonat, Suc = Succinat

Wie können die großen Stabilitätswerte K_1 für die monodentalen inner-sphere - Komplexe der zweizähnigen Liganden verstanden werden? Zum einen könnte darin eine Bestätigung der für Be-Formiat$^+$ angestellten Überlegung gesehen werden: der kovalente Bindungsanteil der Carboxylgruppe spielt bei der inner-sphere - Komplexbildung sicher eine entscheidende Rolle. Andere, die Bindung beeinflussende Faktoren, wie die hydrophobe Wechselwirkung, können hier nicht diskutiert werden. Eine weitere Möglichkeit zum Verständnis des starken inner-sphere - Komplexes

könnte bei Chelaten die Annahme einer Verankerung der undissoziierten Carboxylgruppe durch Bildung einer Wasserstoffbrücke zu einem der noch am Metallion gebundenen Wassermoleküle sein, was einer Art Ringbildung erweiterter Größe gleichkäme, den monodentalen inner-sphere-Komplex stabilisieren und das Ausscheiden des zweiten Wassermoleküls verlangsamen würde. Damit wäre auch eine weitere Erklärung dafür gefunden, warum der Ringschluß der zeitbestimmende Schritt ist.

Der Mechanismus dieses Schrittes sollte noch etwas genauer betrachtet werden. Er läßt sich für den Fall, daß ein zweifach dissoziierender Ligand vorliegt, nochmals in zwei Einzelschritte zerlegen, in den eigentlichen Ringschluß und die Dissoziation der zweiten funktionellen Gruppe. Für die Reihenfolge dieser Schritte gibt es zwei Möglichkeiten:

$$\underset{(1)}{\text{Be}\smile\text{LH}^+} \underset{k'_D}{\overset{k_D}{\rightleftharpoons}} \underset{(\tilde{1})}{\text{Be}\smile\text{L} + \text{H}^+} \underset{k'_R}{\overset{k_R}{\rightleftharpoons}} \underset{(2)}{\text{Be}\frown\text{L} + \text{H}^+} \qquad \text{(VII,7)}$$

und

$$\underset{(1)}{\text{Be}\smile\text{LH}^+} \underset{k'_R}{\overset{k_R}{\rightleftharpoons}} \underset{(\tilde{1})}{\text{Be}\frown\text{LH}^+} \underset{k'_D}{\overset{k_D}{\rightleftharpoons}} \underset{(2)}{\text{Be}\frown\text{L} + \text{H}^+} . \qquad \text{(VII,8)}$$

Zunächst sei der Mechanismus (VII,7) als gegeben angenommen. Die Bildungsgeschwindigkeit von (2) ist dann

$$\frac{dc_2}{dt} = k_R \tilde{c}_1 - k'_R c_2 c_H . \qquad \text{(VII,9)}$$

Für $\tilde{c}_1$ kann die Stationarität angenommen werden, da das Gleichgewicht (1) $\rightleftharpoons$ $(\tilde{1}) + H^+$ schnell eingestellt ist und bei nicht-

stationärer Konzentration $\tilde{c}_1$ sich im Schritt $(\tilde{1}) \rightarrow (2)$ keine Leitfähigkeitszunahme ergeben würde, wie sie in Kapitel VI,a diskutiert wurde. Gl. (VII,9) bekommt damit die Form

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{k_R k_D}{k_D' c_H + k_R} c_1 - \frac{k_R' k_D'}{k_D' c_H + k_R} c_2 c_H \cdot$$

Durch Vergleich mit der Bruttoreaktion (VII,4) und der dazugehörigen Differentialgleichung findet man, daß

$$k_2 = \frac{k_R k_D}{k_D' c_H + k_R} \quad \text{und} \quad k_2' = \frac{k_R' k_D'}{k_D' c_H + k_R} \cdot \quad \text{(VII,10)}$$

Für den Mechanismus (VII,7) sind die zum Ringschlußprozeß gehörenden Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_2' also eigentlich nicht konstant, sondern pH-abhängig. Nur für $k_D' c_H \ll k_R$ werden k_2 und k_2' zu

$$k_2 = k_D \quad \text{und} \quad k_2' = \frac{k_R' k_D'}{k_R} ,$$

also pH-unabhängig.

Wann ist diese Bedingung erfüllt? k_R, die Geschwindigkeitskonstante für den eigentlichen Ringschluß ($\text{Be}\smile\text{L} \xrightarrow{k_R} \text{Be}\frown\text{L}$), ist bestimmt durch die Austrittsgeschwindigkeit des zweiten Wassermoleküls aus der inneren Koordinationssphäre des Be^{2+}. Da $k_{exch}^{Be} = 3 \cdot 10^4\ s^{-1}$ [46] für das erste Wassermolekül, wird k_R zu $k_R \tilde{=} 10^6\ s^{-1}$ abgeschätzt. Die Rekombination eines Protons mit dem Komplex $\text{Be}\smile\text{L}$

$$\text{Be}\smile\text{LH}^+ \xleftarrow{k_D'} \text{Be}\smile\text{L} + H^+$$

ist diffusionskontrolliert und wird zu $k_D' \cong 10^{10}$ l mol^{-1} s^{-1} abgeschätzt. Für diese Werte ist das Verhältnis $k_2(c_H)/k_2(c_H = 0)$, bzw. $k_2'(c_H)/k_2'(c_H = 0)$ gegen den pH in Abb.21 aufgetragen. Die

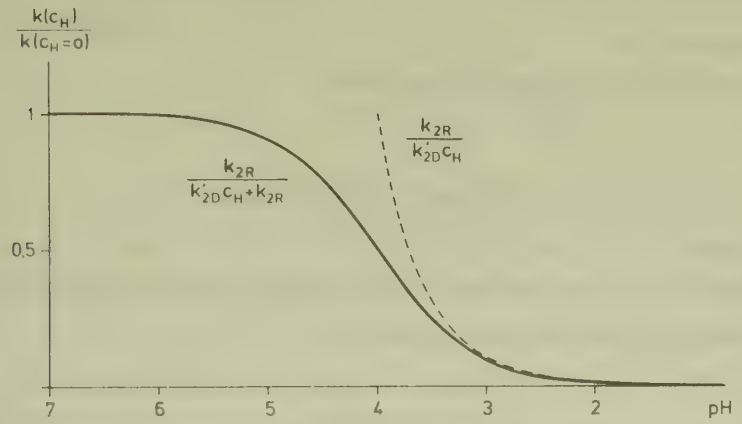


Abb. 21: $k(c_H)/k(c_H = 0)$ gegen pH. k steht für k_2, bzw. k_2' und ist durch Gl. (VII,10) gegeben

pH-Unabhängigkeit wird demnach für pH $\gtrsim$ 6 erreicht, ein Bereich, der für Messungen an Berylliumlösungen vermieden werden muß. Für niedrige pH-Werte legt sich die Kurve asymptotisch an eine solche (die gestrichelte) an, bei der im Nenner $k_R = 0$ gesetzt ist. Diese Kurve, bei der $k_2 \propto 1/c_H$ bzw. $k_2' \propto 1/c_H$, entspricht formal dem Fall der Basenkatalyse. Für die gegebene Abschätzung von k_D' und k_R kann er gut für pH $\lesssim$ 3 angenommen werden.

$k_R = 10^6$ s^{-1} ist als obere Grenze für die Austauschgeschwindigkeit des zweiten Wassers zu verstehen. Für jede Zehnerpotenz, um die k_R kleiner abgeschätzt wird, sind die beiden in Abb. 21 gezeichneten Kurven um einen pH-Wert nach links versetzt. Für diesen Fall könnte trotz der Abschätzungsungenauigkeit für den Wasseraustausch deshalb mit guter Näherung ausge-

sagt werden, daß (VII,10) durch

$$k_2 = \frac{k_R k_D}{k_D' c_H} \qquad \text{und} \qquad k_2' = \frac{k_R'}{c_H} \qquad \text{(VII,11)}$$

zu ersetzen ist.

Betrachtet man den Bruttoschritt

$$\underset{(1)}{\text{Be}\smile\text{LH}^+} \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \underset{(2)}{\text{Be}\frown\text{L}} + \text{H}^+$$

isoliert und stellt hierfür eine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit auf, so erhält man

$$\frac{dc_2}{dt} = k_2 c_1 - k_2' c_2 c_H \,. \qquad \text{(VII,12)}$$

Durch Einführen des Aufspaltungsergebnisses (VII,11) wird die Geschwindigkeit und damit auch $1/\tau_L$ proportional zu $1/c_H$:

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{k_R k_D}{k_D'} \frac{c_1}{c_H} - k_R' c_2 \,.$$

Abb. 17 zeigt, daß ein solches Verhalten nicht beobachtet wird. Abgesehen vom Zwischenplateau um pH = 2, ist im wesentlichen $1/\tau_L \propto c_H$.

Es bleibt somit der Mechanismus (VII,8). Auch hier kann für die Konzentration $\tilde{c}_1$ von $\text{Be}\smile\text{LH}^+$ die Stationarität angenommen werden, weil mit dem Übergang von $\text{Be}\smile\text{LH}^+$ zu $\text{Be}\frown\text{LH}^+$ sicher ein pK-Sprung in dem Sinne verbunden ist, daß das Proton am Ringkomplex stark labilisiert wird. Man erhält

$$k_2 = \frac{k_R k_D}{k_R' + k_D} \qquad \text{und} \qquad k_2' = \frac{k_D' k_R'}{k_R' + k_D} .$$

Da k_D diffusionskontrolliert ist, kann $k_R' \ll k_D$ angenommen werden, so daß

$$k_2 = k_R \qquad \text{und} \qquad k_2' = \frac{k_D'}{k_D} k_R' .$$

Für diesen Mechanismus ergibt sich durch Einsetzen der k_2 und k_2' in Gl. (VII,12) die geforderte Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und c_H. Die in den Tabellen V - VIII bestimmten Gleichgewichtskonstanten K_2 und die Geschwindigkeitskonstanten k_R sowie $(k_D'/k_D)\, k_R'$ sind zusammen mit der Assoziationskonstante in Tabelle X aufgeführt.

Tabelle X

Kinetische und Gleichgewichtsdaten für den bidentalen inner-sphere - Komplex sowie die Assoziationskonstanten

	K_2 [mol l^{-1}]	k_R [s^{-1}]	$(k_D'/k_D)\, k_R'$ [l mol^{-1} s^{-1}]	log K_{ass}
Be-Oxalat	10^{-3}	20	$2 \cdot 10^4$	3,42
Be-Malonat	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	62	$2{,}8 \cdot 10^3$	6,29
Be-Succinat	$2 \cdot 10^{-3}$	20	10^4	5,38
Be-Maleat	$3 \cdot 10^{-4}$	1,8	$6 \cdot 10^3$	5,13

Man liest eine Ringstabilität K_2 in der Reihenfolge 5 < 7 < 6 - Ring ab. Das Be^{2+} verhält sich bei der Ringbildung also anders als z.B. das Cu^{2+}, bei dem die Reihenfolge 7 < 6 < 5 -

Ring gilt (vgl. Tabelle I). Beim Ringkomplex wird die Stabilität kinetisch im wesentlichen durch die Geschwindigkeit der Ringöffnung $(k'_D/k_D)\,k'_R$ charakterisiert. Nimmt man die Ringbildung als näherungsweise gleich für die untersuchten Ringe Be-Oxalat bis Be-Succinat an, so muß wiederum die Auftragung $\log(k'_D/k_D)\,k'_R$ gegen $\log K_2$ linear und von der Steigung -1 sein. In Abb. 22 findet sich im Rahmen des Meßfehlers gute Linearität.

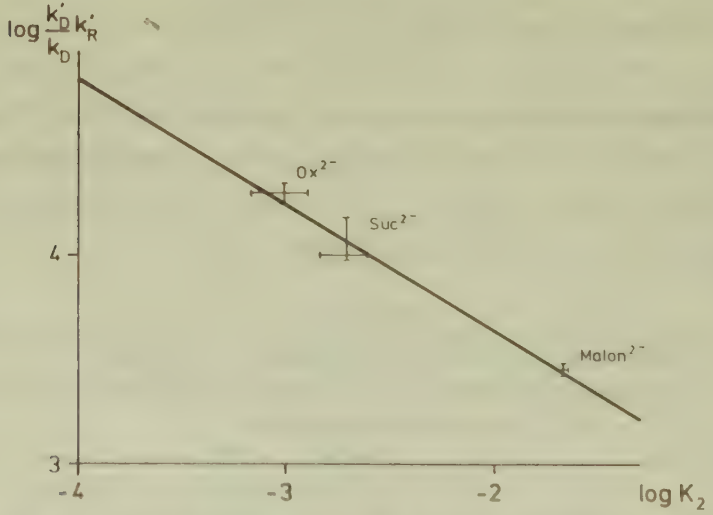


Abb. 22: $\log k'_2$ gegen $\log K_2$ für Beryllium-Komplexe mit zweizähnigen Liganden. Ox = Oxalat, Suc = Succinat, Malon = Malonat

Die Steigung - 0,6 ist durch die geringe Zahl der untersuchten Liganden und die in Wirklichkeit nicht gleiche Ringbildungsgeschwindigkeit zu erklären. Größenordnungsmäßig ist das Modell gut bestätigt. Die Assoziationskonstanten

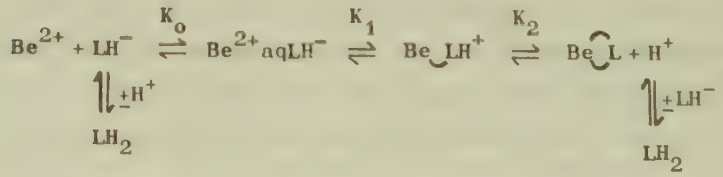
$$K_{ass} = K_o K_1 K_2 \frac{c_-}{c_L c_H}$$

bestätigen die Tendenz der aus der Literatur bekannten Werte in Tabelle I. Die Abweichungen können hier nur mit der Ungenauigkeit der benutzten Vierparameteranpassung erklärt werden.

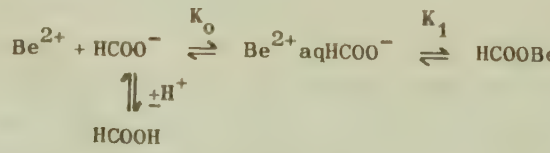
Auf eine Zerlegung des Ringschlußschrittes kann verzichtet werden, wenn als Liganden, die die in Kapitel IV diskutierten Eigenschaften besitzen, nicht Dicarbonsäuren, sondern Hydroxycarbonsäuren benutzt werden. Diese Liganden binden zuerst über die Carboxyl-, dann über die Hydroxygruppe, wobei der Ringschluß geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Hydroxygruppe ist jedoch auch im Ringkomplex nicht sauer genug, um das Proton bei pH < 4 abzuspalten [43]. Diese Liganden bringen in den Metallkomplex nur eine Ionenladung von $1\,e^-$ ein. Ein Vergleich der 5-Ring-Komplexe des Cu^{2+} zeigt, daß in der Stabilität der Ionenladungsbeitrag im Komplex mehrere pK_a-Einheiten ausmacht. Trotzdem sollten die entsprechenden Berylliumkomplexe stark genug sein, wie Drucksprung-Experimente von REES [47] gezeigt haben. Der einzig bekannte pK_a solcher Berylliumkomplexe ist der des Salicylats mit $pK_a = 2{,}5$, wobei die Hydroxygruppe am Salicylat undissoziiert ist.

VIII. ZUSAMMENFASSUNG

Die Kinetik der Berylliumkomplexbildung mit ein- und zweizähnigen Liganden wurde mit Mono- und Dicarbonsäuren untersucht. Im Bereich pH ≤ 4 treten bei den einzähnigen und den schwächeren zweizähnigen Carbonsäuren ein oder kein Relaxationseffekt, bei den stärkeren zweizähnigen zwei Effekte auf. Der Zeitbereich liegt für T = 25°C und c_t = 0,01 mol l^{-1} bei den einzähnigen Säuren bei τ = 5 - 10 ms, bei den zweizähnigen bei $\tau_K \cong 10$ ms für den schnelleren und bei τ_L = 50 - 100 ms für den langsameren Effekt. Durch vergleichende Interpretation von stopped-flow - und Drucksprung-Experimenten sowie zwischen ein- und zweizähnigen Liganden konnten die Effekte $1/\tau_K$ und $1/\tau_L$ dem Mechanismus



zugeordnet werden. Für Formiat als einzähnigen Liganden gilt der Mechanismus



Tritt bei zweizähnigen Dicarbonsäuren nur ein Effekt auf, so wird $1/\tau_L$ beobachtet. Der Ringschlußschritt wurde aufgespalten in einen Schritt für den Austritt des zweiten Wassermoleküls

aus der inneren Koordinationssphäre des Be^{2+} und einen Schritt für die Dissoziation des zweiten Protons von der in den Ring eingebauten Säure: $Be\overset{\frown}{LH}^{+} \rightleftharpoons Be\overset{\frown}{LH}^{+} \rightleftharpoons Be\overset{\frown}{L} + H^{+}$.

	k_1 [s^{-1}]	k_1' [s^{-1}]	k_2 [s^{-1}]	k_2' [$l\,mol^{-1}\,s^{-1}$]	$\log K_o$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_{ass}$
Be-Formiat$^+$	174	56	--	--	1,4	0,5	--	2
Be-Fumarat	750	50	--	--	2	1,2	--	3,2
Be-Oxalat	170	10	20	$2 \cdot 10^4$	1	1,2	-3	3,4
Be-Malonat	216	12	62	$2{,}8 \cdot 10^3$	1	1,3	-1,7	6,3
Be-Succinat	390	13	20	10^4	1	1,5	-2,7	5,4
Be-Maleat			1,8	$6 \cdot 10^3$	1	1,5	-3,5	5,1

Aus kinetischen und Gleichgewichtsgrößen wurden die nebenstehenden Daten erhalten.

IX. LITERATUR

[1] a) M. EIGEN, G. KURTZE und K. TAMM; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 103.

b) M. EIGEN und K. TAMM; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66 (1962) 93, 107.

[2] F. BASOLO and R.G. PEARSON; "Mechanisms of Inorganic Reactions", Wiley, New York, 1968.

[3] H. DIEBLER; "Mechanismus und Kinetik der Elementarschritte der Bildung von Übergangsmetallkomplexen", Habilitationsschrift, Göttingen 1973.

[4] H. STREHLOW und W. KNOCHE; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73 (1969) 427.

[5] H. STREHLOW and W. KNOCHE; "Chemical Relaxation in Liquid Systems" in: Pure and Appl. Chemistry, Experimental Thermodynamics, Vol. II: Experimental Thermodynamics of Non-Reacting Fluids (B. le NEINDRE, B. VODAR, eds), Butterworths, London 1975.

[6] W. KNOCHE, C.A. FIRTH, and D. HESS; Adv. Molec. Relax. Proc. 6 (1974) 1.

[7] R. POTTEL; in: Chemical Physics of Ionic Solutions, p. 581 ff. (B.E. CONWAY and R.G. BARRADAS, eds), Wiley, New York 1966.

[8] M. EIGEN and L. De MAEYER; "Relaxation Methods" in: Techniques of Organic Chemistry (S.L. FRIESS, E.S. LEWIS, A. WEISSBERGER, eds), Vol. VIII, Pt. 2, Wiley, New York 1963.

[9] Techniques of Chemistry, Vol. VI: Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, Pt. II (G.G. HAMMES, ed.), Wiley, New York 1974.

[10] R. LACHMANN; "Zur Kinetik der Metallkomplexbildung in Lösungsmittelgemischen", Dissertation, Göttingen 1975.

[11] S. LJUNGGREN and O. LAMM; Acta Chem. Scand. 12 (1958) 1834.

[12] H. STREHLOW und M. BECKER; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63 (1959) 457.

[13] W. KNOCHE and G. WIESE; Chem. Instr. 5 (1973-74) 91.

[14] H. STREHLOW and J. JEN; Chem. Instr. 3 (1971) 47.

[15] M. KRIŽAN and H. STREHLOW; Chem. Instr. 5 (1973-74) 99.

[16] W. KNOCHE und G. WIESE; Max-Planck-Institut f. biophys. Chemie, Entwicklung noch nicht veröffentlicht.

[17] M.A. WOLFF; Chem. Instr. 5 (1973-74) 59.

[18] E.F. CALDIN; Fast Reactions in Solution, Blackwell, Oxford 1964.

[19] J.N. WILSON and R.G. DICKINSON; J. Amer. Chem. Soc. 59 (1937) 1358.

[20] Stability Constants of Metal Ion Complexes (L.G. SILLÉN and A.E. MARTELL, eds), The Chemical Society (London) 1964; Supplement No. 1, 1971.

[21] G. SCHWARZENBACH; Pure Appl. Chem. 5 (1962) 377.

[22] F. BERTIN, G. THOMAS et J.Cl. MERLIN; Bull. Soc. Chim. 1967, 2393.

[23] R.A. GILBERT and A.B. GARRETT; J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 5501.

[24] H. DIEBLER und M. EIGEN; Z. Physik. Chem., N.F. 20 (1959) 299.

[25] R.M. FUOSS; J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 5059.

[26] C.E. BAMBERGER and A. SUNER; Inorg. Nucl. Chem. Lett. 9 (1973) 1005.

[27] H.J. de BRUIN, D. KAIRAITIS, and R.B. TEMPLE; Austral. J. Chem. 15 (1962) 457.

[28] I.F. KOLOSOVA and T.A. BELYAVSKAYA; Russ. J. Inorg. Chem. 10 (1965) 411 (764).

[29] Handbook of Chemistry and Physics (R.C. WEAST, ed.), 55th ed., CRC Press, Cleveland 1974.

[30] W.G. BALDWIN and D.R. STRANKS; Austral. J. Chem. 21 (1968) 2161.

[31] W. KNOCHE und J. TARASZEWSKA; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 75 (1971) 951.

[32] J. HELISCH; " Kinetik der Bildung einiger Berylliumkomplexe", Dissertation, Göttingen 1974.

[33] B. GRÜNEWALD, W. KNOCHE, and N.H. REES; in Vorbereitung.

[34] H. HOFFMANN, J. STUEHR, and E. YEAGER; in: Chemical Physics of Ionic Solutions, p. 255 ff. (B.E. CONWAY and R.G. BARRADAS, eds), Wiley, New York 1966.

[35] C.W.J. DAVIES; Ion Association, Butterworths, London 1962.

[36] G. KORTÜM; Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

[37] B. GRÜNEWALD; "Bestimmung des Reaktionsmechanismus für die Bildung von Beryllium-Maleat", Diplomarbeit, Göttingen 1973.

[38] a) Sh. HARADA, K. AMIDAIJI, and T. YASUNAGA; Bull. Chem. Soc. Japan 45 (1972), 1752;

b) Sh. HARADA and T. YASUNAGA; Bull. Chem. Soc. Japan 46 (1973) 502;

c) Sh. HARADA, H. TANABE, and T. YASUNAGA; Bull. Chem. Soc. Japan 46 (1973) 2450.

[39] a) F.P. CAVASINO; J. phys. Chem. 69 (1965) 4380;

b) G. CALVARUSO, F.P. CAVASINO, and E. Di DIO; J. Chem. Soc. (Dalton) 1972, 2632;

c) F.P. CAVASINO, E. Di DIO, and G. LOCANTO; J. Chem. Soc. (Dalton) 1973, 2419.

[40] Sh. HARADA, H. TANABE, and T. YASUNAGA; Bull. Chem. Soc. Japan 46 (1973) 3125.

[41] Sh. HARADA, Y. OKUUE, H. KAN, and T. YASUNAGA; Bull. Chem. Soc. Japan 47 (1974) 769.

[42] H. HOFFMANN und U. NICKEL; Z. Naturforsch. 26b (1971) 299.

[43] H. HOFFMANN; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73 (1969) 432.

[44] U. NICKEL, H. HOFFMANN und W. JAENICKE; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72 (1968) 526.

[45] R.G. PEARSON and J.W. MOORE; Inorg. Chem. 5 (1966) 1528.

[46] R.L. CONNICK; Symp. Relax. Techn., Buffalo, N.Y., Juni 1965.

[47] N.H. REES; University College, Dept. of Chemistry, Cardiff, GB., persönliche Mitteilung.

LEBENSLAUF

Am 10. Juli 1947 wurde ich, Bernd GRÜNEWALD, als Sohn des Dietrich GRÜNEWALD und seiner Frau Eva, geb. KABISIUS, in Göttingen geboren. Von 1954 bis 1958 besuchte ich die Grundschule und von 1958 bis 1966 das humanistische Max-Planck-Gymnasium, beides in Göttingen. 1966 - 1968 leistete ich Wehrdienst.

Seit dem Wintersemester 1968/69 studiere ich Physik an der Georg-August-Universität in Göttingen. Im Oktober 1970 bestand ich das Vordiplom. Im Rahmen meiner Spezialisierung auf das Teilgebiet "Physikalische Chemie" nahm ich 1970 an Praktika an der Technischen Universität Clausthal teil und absolvierte 1971 ein Industriepraktikum im Forschungsinstitut der AEG, Frankfurt, in der Gruppe Elektronenspinresonanz.

Von April 1972 bis Mai 1973 fertigte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. STREHLOW am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen meine Diplomarbeit über das Thema "Bestimmung des Reaktionsmechanismus für die Bildung von Beryllium-Maleat" an. Die Diplomprüfung legte ich im Juli 1973 ab.

Die vorliegende Arbeit führte ich vom August 1973 bis Januar 1976 ebenfalls unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. STREHLOW am gleichen Institut durch.

Während meines Studiums habe ich an Vorlesungen und Praktika bei den Professoren und Dozenten BINGEL, BORCHERS, BROCKMANN, CHRISTIAN, FLAMMERSFELD, GLEMSER, GUNDERMANN, HEGERFELDT, HILSCH, KAHLWEIT, KNOCHE, KOHLER, LÜDERS, MAAK, MELLER, PLATO, POTTEL, STREHLOW und H. Gg. WAGNER teilgenommen.